

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

(MENTION SCIENCES APPLIQUÉES)

PAR

Jean-Pierre FRANCK

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Première thèse

**Contribution à l'étude cinétique de l'oxydation
de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène en phase liquide
Application à la préparation d' ϵ -caprolactone**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 24 mai 1968 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE *Président*
P. SOUCHAY
L. SAJUS } *Examineurs*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554024_0004

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

(MENTION SCIENCES APPLIQUÉES)

PAR

Jean-Pierre FRANCK

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Première thèse

**Contribution à l'étude cinétique de l'oxydation
de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène en phase liquide
Application à la préparation d' ϵ -caprolactone**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 24 mai 1968 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE *Président*
P. SOUCHAY
L. SAJUS } *Examineurs*

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	BROSSEL	T Physique atomique	THIRY	T Mécanique céleste
PREVOST	T Chimie organique	BUSER	T Physiologie comparée	ABELES	T Physique SPCN
WYART	T Minéralogie et cristallographie	CAMUS	T Physiologie végétale	AMAT	T Thermodynamique
TEISSIER	T Zoologie	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie	BALKANSKI	Physique M. P. C. 1
AUGER	T Physique quantique et relativité	POSSOMPES	T Zoologie	LE CORRE	T Electricité
MONNIER	T Physiologie générale	PULLMANN	T Chimie quantique	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité
PIVETEAU	T Paléontologie	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité	ECHALIER	Biologie animale CPEM
ROCARD	T Physique E. N. S.	VILLE	T Econométrie	BARRAUD	T Physique CPEM
CARTAN	T Mathématiques E. N. S.	FREYMANN	T Recherches physiques	DARS	Géologie structurale et appliquée
LAFFITTE	T Chimie générale	ROLLET	T Chimie minérale	CAMEFORT	Botanique (aggrégation)
N...	T Géométrie supérieure	Mile JOSIEN	T Chimie SPCN	VICHNEVSKY	Chimie SPCN
COULOMB	T Physique du globe	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes	SIGWALT	Mécanique industrielle
CHRETIEN	T Chimie minérale	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	BLAQUIERE	Automatique
BOCQUET	T Zoologie	LUCAS G.	T Géologie	BARUCH	Physique propédeutique
KASTLER	T Physique E. N. S.	ALLARD	T Chimie physique	ARNOUS	Physique théorique
EPHROSSI	T Génétique	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	SLONINSKY	Génétique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	BRICARD	T Météorologie	MALLAVIN	T Mathématiques propédeutiques
LUCAS R.	T Recherches physiques	Mme ALBE-FESSARD	T Mécanisme physiologie	GAUDEMAR	Chimie propédeutique
THOMAS A.	T Biologie	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes	BROUSSE	T Mécanique théorique
MORAND	T Physique enseignement	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	ROSCH	T Astronomie
SOLLEILLET	T Physique CPEM	MONOD	T Chimie du métabolisme	GUY	T Physique expérimentale
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	BRUN	T Mécanique des fluides I	LAZARD	T Mathématiques MPC
DRACH	T Biologie maritime	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Aggrégation)	MOREL P.	Physique MPC
QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère	Mme LELONG	T Mathématiques II E. N. S.	ARSAC	Programmation
GALLIEN	T Embryologie	BELLAIR	T Géologie S. P. C. N.	LEFEBVRE	T Chimie MPC
Mile CAUCHOIS	T Chimie physique	BOUSSIERES	T Radiochimie	BOK	Physique fondamentale
THELLIER	T Physique du globe	Mme COUTURE	T Thermodynamique et mécanique	CHAPEVILLE	Biochimie
PONCIN	T Mécanique générale	FRANC	T Biologie animale CPEM	BERNOIT	Physique CPEM
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	SCHNELL	T Biologie animale CPEM	RIO	Géologie ENS
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	STOLKOWSKI	T Biologie animale CPEM	JAUSEIN	Biologie cellulaire
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	ACHER	T Biologie animale SPCN	PREVOST G.	Biologie animale CPEM
CUVILLIER	T Micropaléontologie	BEAUMONT	Géophysique ionosphère	FAVARD P.	Evolution des êtres organisés
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	BLAMONT	T Botanique	Mme CHARNIAUX-COTTON	Chimie CPEM
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	BOUREAU	Physique MGP	Mile FICINI	Astronomie
VASSY	T Physique de l'atmosphère	CURIE D.	T Géologie	LEQUEUX	Physique atomique
DESTOUCHES	T Théorie physique	DURAND DELGA	T Physiologie végétale	COHEN TANNOUDJI	T Mathématiques
AMIEL	T Chimie générale	HELLER	T Calcul des probabilités	HERVE	T Astrophysique
J. P. MATHIEU	T Chimie optique	TORTAT	T Géologie SPCN	Mme PECKER-WIMEL	Physique PC
COUTEAUX	T Cytologie	CAILLEUX	T Physique électricité	TAVERNIER	Biologie animale SPCN
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie	MAGNAN	T Mécanique ondulatoire	DURAND Michel	Physiologie
FELDMANN	T Biologie végétale marine	DAUDEL	T Mécanique analytique et mécanique céleste	PASCAUD	Biologie animale CPEM
JOST	T Physiologie comparée	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Physiologie générale	Mme PETIT	Electricité
FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques	Mile VEIL	T Microbiologie	CAGNAC	Physique nucléaire
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral	LWOFF	T Mécanique physique et expérimentale	FALK-VAIRANT	T Mathématiques
CHOUARD	T Physiologie végétale	SIESTRUNCK	T Mécanique théorique	KRASNER	Statistiques
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	CABANNES	T Géographie physique et géologie dynamique	BENZECRI	Physique M. G. P.
BRELOT	T Analyse supérieure	CAIRE	T Mécanique des fluides	VINH MAU	Physique CPEM
EICHORN	T Botanique	COMOLET	T Physique de l'exosphère	DUQUESNES	Programmation
BENARD	T Chimie appliquée	DELLOUE	T Biologie animale	SCHUTZENBERGER	Chimie MPC
DUGUE	T Statistique mathématique	HOULLON	T Anthropologie	TREMILLON	Chimie CPEM
SOULARAC	T Psychophysologie	OLIVIER	T Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles)	FAYARD	Minéralogie et cristallographie
KIRRMANN	T Théories chimiques	SAMUEL	T Analyse numérique	BUVET	Electrotechnique
CHADEFAUD	T Botanique	DE POSSEL	T Chimie analytique	AUTHIER	Biologie végétale
Mile LE BRETON	T Physiologie de la nutrition	CHARLOT	T Chimie CPEM	BONNEFILLE	Biologie végétale
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	CHATELET	T Physique SPCN	Mme PUISEUX DAO	Géométrie supérieure
DEVILLERS	T Anatomie comparée	MATTELLER	T Géologie	BERGER	Mathématiques
EHRESMANN	T Topologie algébrique	AUBOIN	T Physique nucléaire et radioactivité	Mile LIBERMANN	T Biologie cellulaire
FRANCON	T Physique SPCN	Mme BENOIT-GUEUTAL	Biologie végétale marine	DEBONDER	T Electronique I. U. T.
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	BOUGIS	Villefranche s/mer	DUFOUT	Chimie CPEM
GODEMENT	T Mathématiques MGP	RIGAUDY	T Chimie SPCN	SCHAAL	Anatomie comparée
PISOT	T Techniques mathématiques de la physique	COLLONGUES	T Chimie appliquée	BAUCHOT	BV CPEM
ROCH	T Géologie	DUBERT	Biochimie	LANCE	Botanique E. N. S.
SCHATZMANN	T Astrophysique	NOZIERES	T Physique fondamentale	GIRAUD	Physique PC
TERMIER	T Géologie générale	CADIOT	Chimie organique	HULIN	Génétique
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	IVANOFF	T Océanographie physique	VIGIER	Biologie végétale
LENNUIER	T Physique M. G. P.	FRANCOIS	Zoologie	GUERN	Physique CPEM
ROUTHIER	T Géologie appliquée	TALBOT	Génie chimique	SLODZIAN	Logique mathématique
Mme TONNELAT	T Physique théorique	Mme NOUGAREDE	Botanique	TAVLITZKI	Biologie cellulaire
DKMIR	T Mathématiques M. P. C.	BRUHAT	T Mathématiques MPC	ARVIEU	Physique CPEM
SOUCHAY	T Chimie générale	FOURNET	Electricité générale	TAXI	B. A. CPEM
AIGRAIN	T Electrotechnique	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutiques	COLLENOT	B. A. CPEM
BRUSSET	T Chimie systématique	FURON	T Géologie SPCN	BASSELIER	Chimie propédeutique
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	Mme GANS	T Génétique	BADOUAL	T Physiologie végétale appliquée
Mme CHAIX	T Chimie biologique	GENEVES	T Biologie végétale CPEM	ULRICH	
Mme HUREL-PY	T Biologie végétale CPEM	HUPE	T Pétrographie		
PANNETIER	T Chimie générale I	HOLLANDE	T Biologie générale		
NORMANT	T Synthèse organique	LIONS	T Analyse numérique		
YVON	T Théories physiques	MAITTE	T Chimie organique		
COTTE	T Physique électricité	NICOLAS	Géologie appliquée		
DUBOIS J. E.	T Chimie organique physique	PANGEL	Biologie générale		
LAMOTTE	T Zoologie E. N. S.	RAVIER	T Pétrographie		
OLMER	T Energétique générale	MOREL F.	T Physiologie comparée		
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides		
BARCHEWITZ	T Chimie physique	ROUBINE	T Electronique E. S. E.		
		SILBER	T Chimie CPEM		
		UEBERSFELD	T Electronique		

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN



Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur LAFFITTE qui a bien voulu présider ce jury, ainsi qu'à M. le Professeur SOUCHAY et M. le Directeur SAJUS qui ont accepté de faire partie de la Commission d'Examen.

Je tiens à remercier M. NAVARRE, Président Directeur Général de l'Institut Français du Pétrole, ainsi que M. COUSSEMAN, Directeur du Centre d'Etudes Supérieures de Raffinage et de Génie Chimique à l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, pour l'aide matérielle qu'ils ont bien voulu m'accorder.

J'adresse tout particulièrement à M. SAJUS, Directeur des Recherches Chimiques de Base à l'Institut Français du Pétrole, et à M. SEREE DE ROCH, l'expression de ma très vive gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et la part si active qu'ils ont prise à son élaboration.

Je remercie également les ingénieurs et techniciens du laboratoire d'oxydation et des différents services ainsi que tous mes camarades de thèse pour leurs conseils, leurs suggestions et leur sympathie qui m'ont été des plus précieux.

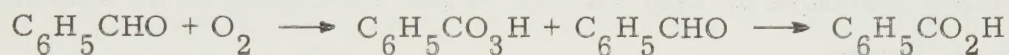
SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
Chapitre I - OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE EN SOLUTION DANS L'ORTHODICHLOROBENZENE	3
I-1. Généralités	3
I-2. Conditions expérimentales	5
I-3. Oxydation thermosensibilisée de l'aldéhyde benzoïque - Cinétique initiale	6
I-31. Résultats expérimentaux	6
I-32. Interprétation des résultats - Mécanisme	13
I-4. Cinétique courante de l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque	23
I-41. Résultats expérimentaux	23
I-42. Interprétation	24
I-43. Schéma réactionnel en cinétique courante	25
I-5. Décomposition thermique de l'acide perbenzoïque	31
I-6. Conclusion	38
Chapitre II - OXYDATIONS COMPAREES DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE ET DE LA CYCLOHEXANONE PAR L'ACIDE PERBENZOIQUE	43
II.1 Généralités	43
II-2. Conditions expérimentales	44

	Pages
II-3. Résultats expérimentaux	44
II-31. Produits de la réaction	44
II-32. Equation de vitesse - Energie d'activation	45
II-33. Influence d'une variation de concentration initiale sur la constante de vitesse	48
II-4. Schéma réactionnel	52
II-5. Conclusion	54
 Chapitre III - OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE EN SOLUTION DANS LA CYCLOHEXANONE Préparation in situ d'oxépanone-2	 57
III-1. Généralités	57
III-2. Conditions expérimentales	58
III-3. Etude de la réaction en cinétique initiale	59
III-31. Résultats expérimentaux	59
III-32. Interprétation des résultats - Mécanisme	62
III-4. Etude de la réaction en cinétique courante	63
III-41. Produits de la réaction - Sélectivité	64
III-42. Schéma réactionnel	68
III-5. Conclusion	69
 CONCLUSION	 73
 PARTIE EXPERIMENTALE	 77
 ANNEXE	 85
 BIBLIOGRAPHIE	 91

INTRODUCTION

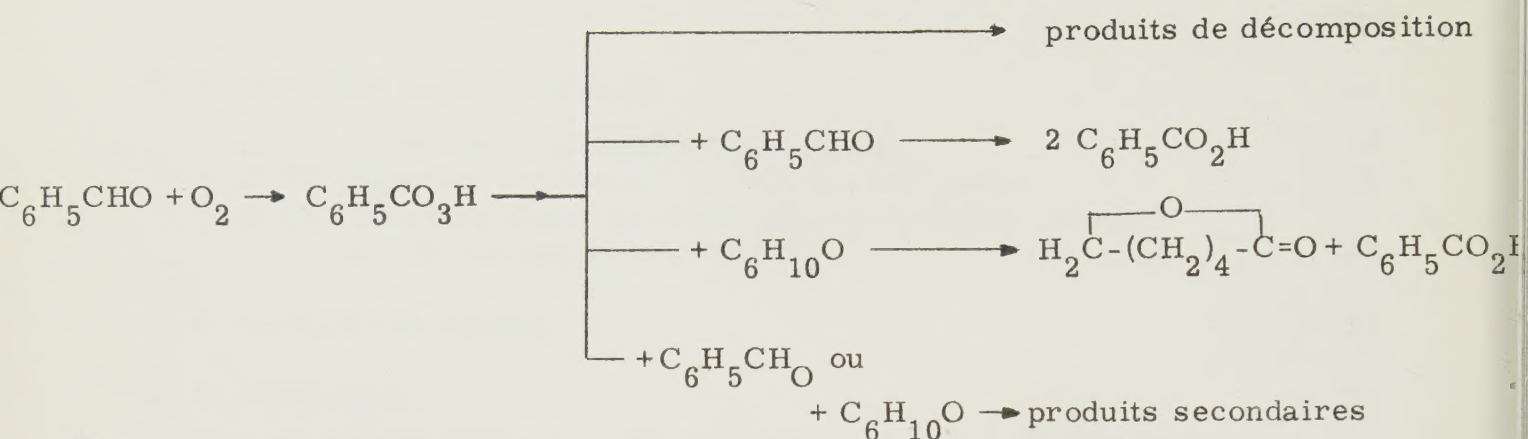
L'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire en phase liquide, conduit à la formation d'acide perbenzoïque en tant que produit primaire; le produit ultime étant l'acide benzoïque (1)



Du fait de la réaction consécutive entre l'acide perbenzoïque et l'aldéhyde benzoïque restant, la concentration en acide perbenzoïque demeure faible; il ne semble donc pas possible de fabriquer le peracide par cette voie, comme c'est le cas pour l'acide peracétique (2).

Etant donné que les peracides réagissent avec les dérivés carbonyles, réaction de Bayer et Villiger, pour donner des esters et des lactones (3)(4)(5) on peut envisager de "capter" l'acide perbenzoïque, produit primaire de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, par une cétone telle que la cyclohexanone qui conduira alors à l'oxépanone-2 (ϵ -caprolactone).

Compte tenu des diverses possibilités de réactions, le schéma réactionnel figurant les divers protagonistes est le suivant :



Le problème de la "captation" de l'acide perbenzoïque par la cyclohexanone, c'est-à-dire la préparation in situ d'oxépanone-2, nous a conduit à procéder à une étude cinétique de chacune des étapes élémentaires du schéma réactionnel ci-dessus.

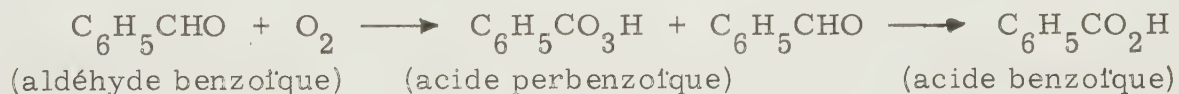
La connaissance, aussi complète que possible, de la cinétique et des produits formés au cours de ces différentes étapes, compte tenu notamment de la grande sensibilité de la réaction d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque aux impuretés, est en effet indispensable pour assurer un contrôle cinétique de la formation d' ϵ -caprolactone suivant le schéma réactionnel proposé et pour permettre l'optimisation des conditions opératoires en vue d'une éventuelle application industrielle.

CHAPITRE I

OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOÏQUE PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE EN SOLUTION DANS L'ORTHODICHLOROBENZENE

I-1. GENERALITES

L'aldéhyde benzoïque absorbe très facilement de l'oxygène moléculaire et se transforme ainsi en acide benzoïque (4). Le produit primaire de l'oxydation, oxydation dont le caractère radicalaire a été mis en évidence (6) est un composé peroxydique qui a été identifié à l'acide perbenzoïque (1). La réaction consécutive entre l'acide perbenzoïque et l'aldéhyde benzoïque donne naissance à la formation d'acide benzoïque (4).



L'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire a fait l'objet d'un grand nombre de travaux; la réaction a été initiée thermiquement, photochimiquement, par des sels métalliques et par des peroxydes organiques.

Le tableau I présente une liste non exhaustive de résultats publiés dans la littérature.

Tableau I
Oxydation de l'aldéhyde benzoinique : Données bibliographiques

Initiation	Ordre par rapport à PO_2	Ordre par rapport à $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	Energie d'activation expérimentale	E_p kcal. mol^{-1} propagation	k_1 5°C (s^{-1}) initiation	k_p 5°C $\text{RO}_2^\cdot + \text{RH}$	k_t $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$	réf.
thermique	1							10
thermique	0 - 1	2	17,7					11 a
thermique			13,6					11 c
thermique	1/2	3/2			$4,65 \cdot 10^{-6}$			12
photochimique	0	1	7,6	1,8		$1,91 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^8$	12
photochimique		2						9
cobalt	0	3/2	14,7	6,8				7
peroxyde de benzoyl	0	1	17,2	2,3				8

Une grande divergence dans les résultats cinétiques ressort de l'examen du tableau I; cette divergence a également été signalée par Mc Nesby et Heller (13) et Niclaue (14) dans le cas de l'aldéhyde benzoïque.

Cette diversité des résultats peut être a priori attribuée à la facilité d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et à l'auto-inhibition de la réaction que de nombreux auteurs ont observée (3)(10)(16).

Actuellement, seul le caractère radicalaire de la réaction est parfaitement établi; aussi une nouvelle étude cinétique de cette réaction nous a-t-elle semblé justifiée.

Nous étudierons l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire, en phase liquide, initiée par un générateur de radicaux libres, sans négliger pour autant l'auto-initiation thermique. De cette étude nous dégagerons également le mécanisme de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque.

I-2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les oxydations sont effectuées à l'abri de la lumière, à température et pression constantes dans un réacteur en verre "Pyrex".

La réaction est suivie au cours du temps, par mesure du volume d'oxygène absorbé. Une agitation efficace est assurée dans le réacteur par un barreau magnétique afin de ne pas être limité par la diffusion de l'oxygène dans la phase liquide (vitesse de rotation : 600 à 1 000 t/mn). On opère à des températures allant de 0 à 70°C, sous des pressions totales de un à quinze bars; la pression partielle d'oxygène étant dans tous les cas supérieure à un bar.

Le générateur de radicaux libres utilisé est l'azodiisobutyronitrile (ADBN) dont la décomposition thermique produit des radicaux libres à

vitesse connue (15)

$$V_d = 3,68.10^{15} e^{-\frac{31300}{RT}} [\text{ADBN}] \text{ mole}^{+1} \cdot \text{litre}^{-1} \cdot \text{seconde}^{-1}$$

Chaque molécule d'ADBN fournit deux radicaux libres susceptibles d'amorcer les réactions d'oxydation en chaînes avec un facteur d'efficacité égal à 0,7 (15); la vitesse d'initiation par l'ADBN ($V_i \text{ADBN}$) se déduit de sa vitesse de décomposition par la relation :

$$V_i \text{ADBN} = 2 \times 0,7 V_d$$

Il s'est avéré qu'en présence d'ADBN l'autoxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque ne pouvait pas être négligée.

Le dispositif expérimental utilisé, permet également la détermination de la quantité d'oxygène dissous dans la phase liquide; on admet que la loi de Henry est valable sur le domaine de pression utilisée, de sorte que la concentration en oxygène dissous est proportionnelle à la pression partielle d'oxygène.

I-3. OXYDATION THERMOSENSIBILISEE DE L'ALDEHYDE BENZOÏQUE - CINETIQUE INITIALE

I-31. Résultats expérimentaux

A. Aspect macroscopique

L'aldéhyde benzoïque est oxydé par l'oxygène moléculaire, en solution dans l'orthodichlorobenzène. La quantité d'oxygène absorbé est notée au cours du temps. De plus on prélève au cours de la réaction des échantillons qui sont analysés en vue de connaître l'acidité du milieu et la teneur en oxygène actif.

Les acides benzoïque et perbenzoïque sont dosés respectivement par protométrie et par iodométrie.

Expérimentalement, on constate que la vitesse d'absorption d'oxygène diminue rapidement, pour devenir pratiquement nulle alors que la consommation d'aldéhyde benzoïque n'est pas totale; la réaction est donc auto-inhibée, phénomène maintes fois signalé (9)(10)(16).

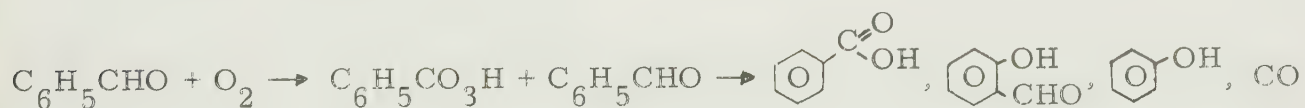
Au début de la réaction, l'oxygène absorbé se retrouve quantitativement sous forme d'oxygène actif, puis l'écart se creuse au fur et à mesure que le taux d'avancement augmente.

La concentration en acide perbenzoïque après être passée par un maximum, diminue du fait de la réaction consécutive entre l'acide perbenzoïque et l'aldéhyde benzoïque restant, alors que la concentration en acide benzoïque croît constamment (figure 1).

L'étude par chromatographie en phase gazeuse et par chromatographie sur plaque des produits d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, a permis de mettre en évidence la formation d'oxyde de carbone, d'aldéhyde salicylique et de phénol en quantités non négligeables (de l'ordre de 1 à 2 %).

L'aldéhyde salicylique et le phénol sont à faibles concentrations, des inhibiteurs en chaînes par radicaux libres (15); nous avons vérifié que ces composés inhibent la réaction d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire en phase liquide.

Macroscopiquement, l'ensemble de la réaction peut être représenté de la façon suivante :



B. Cinétique initiale

Afin de pouvoir négliger l'influence des produits des réactions secondaires, dont certains sont des inhibiteurs de réactions en chaînes par radicaux libres, les mesures de vitesses initiales d'oxydation ont été réalisées

en se limitant à des taux d'avancements relativement faibles (3 à 5 %) et dans tous les cas inférieurs à 10 %. Les différents paramètres pouvant modifier la vitesse de la réaction ont été étudiés successivement.

° Influence de la pression d'oxygène

Les manipulations effectuées en présence d'ADBN sous des pressions partielles d'oxygène comprises entre un et dix bars, permettent d'établir que le carré de la vitesse initiale d'oxydation varie linéairement avec la pression d'oxygène :

$$V^2 = a (P_{O_2}) + b \quad (\text{figure 2})$$

Tableau II

Oxydation de l'aldéhyde benzoïque

t = 44°C — solvant = orthodichlorobenzène

$[C_6H_5CHO] = 0,640 \text{ mole.litre}^{-1}$ — $[ADBN] = 0,116 \text{ mole.litre}^{-1}$

PO_2 bars	$V \times 10^5 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$V^2 \times 10^{10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$
1,25	8,18	67
3,50	11,20	125
6,50	12,60	158
10,50	15,50	240

° Influence de la concentration en ADBN

En faisant varier la concentration en ADBN, pour une pression d'oxygène constante et une concentration en aldéhyde benzoïque constante, on constate que le carré de la vitesse initiale d'oxydation varie linéairement avec la concentration en ADBN :

$$V^2 = C [ADBN] + d \quad (\text{figure 3})$$

Tableau III

Oxydation de l'aldéhyde benzolique

t = 43°C - solvant = orthodichlorobenzène - P = 1,20 bars

$$[C_6H_5CHO] = 0,640 \text{ mole. litre}^{-1}$$

$[ADBN] \text{ mol.l}^{-1}$	$V \times 10^5 \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$V^2 \times 10^{10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$	$(V^2 - 27) \cdot 10^{10}$	$\frac{(V^2 - 27)}{[ADBN]} \cdot 10^8$
0	5,22	27	-	-
0,043	6,70	45	18	4,18
0,150	9,50	90	63	4,20
0,182	9,97	99	72	3,96

° Influence de la concentration en aldéhyde benzolique

L'orthodichlorobenzène, inerte vis-à-vis de l'oxydation dans les conditions expérimentales utilisées, permet de travailler avec différentes concentrations en aldéhyde benzolique en conservant constantes la concentration en ADBN et la pression d'oxygène. Les résultats expérimentaux montrent que le rapport $\frac{v^2}{[C_6H_5CHO]^2}$ varie linéairement avec la concentration en aldéhyde benzolique.

$$\frac{v^2}{[C_6H_5CHO]^2} = e \times [C_6H_5CHO] + f \quad (\text{figure 4})$$

° Influence de la température

L'influence de la température sur la vitesse initiale de la réaction a été étudiée successivement dans le cas de l'autoxydation thermique et dans le cas de l'oxydation en présence d'ADBN.

a/ Influence de la température sur la réaction thermique (figure 5)

Pour une concentration en aldéhyde benzolique égale à $0,640 \text{ mole.l}^{-1}$ et une concentration en générateur de radicaux libres nulle, on a fait varier la température de réaction entre 23 et 70°C , pour une pression d'oxygène de 1,20 bar. En portant sur un graphique le logarithme de la vitesse d'oxydation thermique en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient une droite dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation expérimentale pour la réaction d'oxydation purement thermique. On trouve :

$$E_{\text{exp}} = 15,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Tableau IV

Oxydation de l'aldéhyde benzoïque

$t = 43^{\circ}\text{C}$ Solvant : orthodichlorobenzène $P = 1,20 \text{ bar}$ $[\text{ADBN}] = 0,115 \text{ mole.litre}^{-1}$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] \text{ mol}^{+1} \cdot \text{l}^{-1}$	$V \cdot 10^5 \text{ mol}^{+1} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$	$V^2 \cdot 10^{10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$	$\frac{V^2}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]^2} \times 10^{10} \text{ s}^{-2}$
0,319	3,40	0,102	11,5	113
0,640	7,80	0,409	61,0	149
0,960	13,40	0,920	179,0	194
1,280	19,60	1,640	383,0	234

b/ Influence de la température en présence d'ADBN (figure 6)

Pour une concentration en aldéhyde benzoïque égale à 0,640 mole.litre⁻¹ et une concentration en ADBN égale à 0,043 mole.litre⁻¹, la pression d'oxygène étant égale à 1,20 bar, on a fait varier la température de réaction entre 40 et 60°C.

Désignons par V la vitesse mesurée en présence d'ADBN et par V_{th} la vitesse mesurée sans ADBN, toutes choses étant égales par ailleurs.

La pente de la droite représentant le logarithme de (V² - V_{th}²) en fonction de l'inverse de la température absolue permet le calcul d'une énergie d'activation E. on trouve :

$$E = 33,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

On a remarqué au cours de ces essais que le rapport $\frac{V}{V_{th}}$ ne variait pas de façon perceptible avec la température (tableau V).

Tableau V

Oxydation de l'aldéhyde benzoïque

solvant : orthodichlorobenzène P = 1,20 bar

[C₆H₅CHO] = 0,640 mole.litre⁻¹ [ADBN] = 0,043 mole.litre⁻¹

t°C	V _{th} x 10 ⁵ mol.l ⁻¹ .s ⁻¹	V x 10 ⁵ mol.l ⁻¹ .s ⁻¹	(V ² - V _{th} ²) 10 ¹⁰	$\frac{V}{V_{th}}$
40	4,4	5,7	13	1,295
49	8,7	11,5	56	1,325
54	12,9	16	90	1,240
60	20	25,8	265	1,290

I.32 Interprétation des résultats - Mécanisme

A. Schéma réactionnel en cinétique initiale

Les résultats expérimentaux mettent en évidence les variations linéaires d'une part du carré de la vitesse initiale d'oxydation avec la pression d'oxygène et avec la concentration en ADBN, et d'autre part du rapport

$$\frac{v^2}{[C_6H_5CHO]^2} \text{ avec la concentration en aldéhyde benzoïque.}$$

- à concentrations en aldéhyde benzoïque et ADBN constantes on a :

$$v^2 = a \times (P_{O_2}) + b$$

- à concentration en aldéhyde benzoïque et pression d'oxygène constantes on a :

$$v^2 = c [ADBN] + d$$

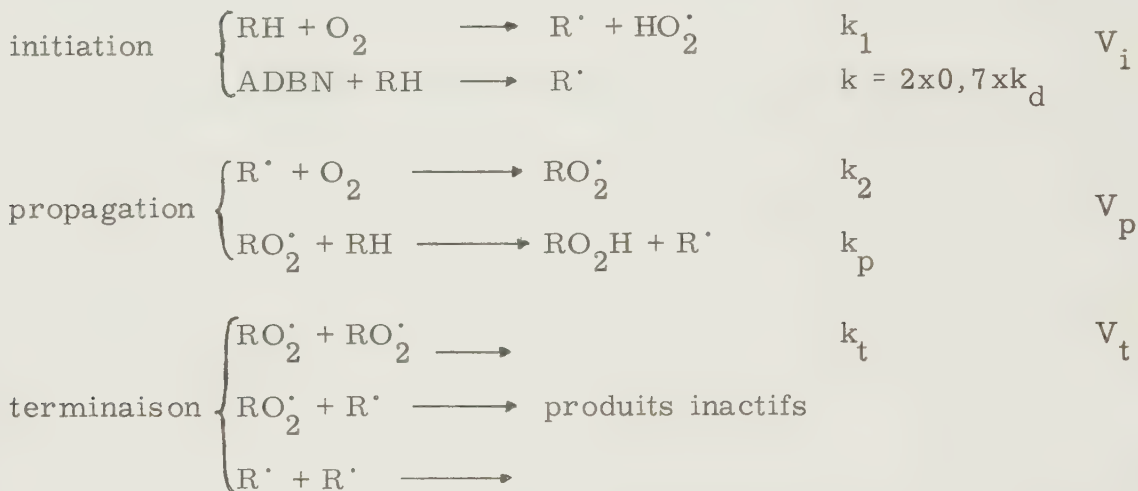
- à concentration en ADBN et pression d'oxygène constantes on a :

$$\frac{v^2}{[C_6H_5CHO]^2} = e [C_6H_5CHO] + f$$

L'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en phase liquide, par l'oxygène moléculaire, s'effectue selon un mécanisme en chaînes par radicaux libres (6) comprenant les trois étapes classiques : initiation, propagation, terminaison.

En ce qui concerne l'étape d'initiation, il faut envisager deux processus différents, l'un dû à la présence d'ADBN et l'autre dû au fait que dans les conditions expérimentales, la vitesse d'autoxydation thermique n'est pas négligeable, ce que nous avons vérifié (figures 5 et 6). La vitesse d'initiation globale est alors égale à la somme des vitesses d'autoinitiation thermique et d'initiation par l'ADBN.

Désignons par RH la molécule d'aldéhyde benzoïque, et faisons l'hypothèse que l'autoxydation thermique est initiée par la réaction $RH + O_2 \longrightarrow R^\cdot + HO_2^\cdot$ (13)(14). En cinétique initiale, le schéma réactionnel s'écrit :



Du fait de la rapidité de la réaction $R^\cdot + O_2$ (18) et pour les pressions partielles d'oxygène supérieures à un bar, l'étape de terminaison se limite pratiquement à la recombinaison $RO_2^\cdot + RO_2^\cdot$.

La chaîne cinétique est longue. A 43°C, pour une concentration en aldéhyde benzoïque de 0,319 mole.litre⁻¹ et une concentration en ADBN de 0,115 mole.litre⁻¹ on mesure $V = 3,40 \cdot 10^{-5}$ mole.litre⁻¹.seconde⁻¹ (tableau IV). Si on tient compte uniquement de l'initiation provoquée par l'ADBN, la longueur de chaîne est donnée par :

$$\lambda = \frac{V}{2 \times 0,7 \times k_d [ADBN]} = \frac{3,40 \cdot 10^{-5}}{2 \times 0,7 \times 10,7 \cdot 10^7 \times 0,115} = 198$$

En supposant que la vitesse d'autoinitiation thermique par la réaction est du même ordre de grandeur que la vitesse d'initiation par l'ADBN, la vitesse d'initiation globale est alors égale à $2 V_i(ADBN)$ ce qui donne $\lambda \simeq 100$. Nous sommes donc bien en présence d'un mécanisme en chaînes longues, un tel mécanisme étant habituellement admis pour $\lambda \gg 10$.

On applique le principe de l'état quasi stationnaire à chaque espèce radicalaire présente dans le milieu et on établit ainsi l'expression de la vitesse d'oxydation :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} \approx V_p = k_p k_t^{-1/2} [RH] (k_1 [RH] [O_2] + 1,4 k_d [ADBN])^{1/2}$$

Le terme $(k_1 [RH] [O_2] + 1,4 k_d [ADBN])$ représente la vitesse d'initiation globale de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en présence d'ADBN, on le pose égal à V_i , d'où :

$$V_p = k_p k_t^{-1/2} [RH] V_i^{1/2}$$

On remarque alors que l'expression ci-dessus est comparable à l'équation classique de l'oxydation (19)(20).

L'expression de la vitesse d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en cinétique initiale peut s'écrire sous une forme faisant ressortir nettement les deux modes d'initiation :

$$V_p^2 = k_p^2 k_t^{-1} k_1 [RH]^3 [O_2] + 1,4 k_p^2 k_t^{-1} k_d [RH]^2 [ADBN]$$

- à $[RH]$ et $[ADBN]$ constantes : $V_p^2 = a P_{O_2} + b$
- à $[RH]$ et $[O_2]$ constantes : $V_p^2 = c [ADBN] + d$
- à $[ADBN]$ et $[O_2]$ constantes : $\frac{V_p^2}{[RH]^2} = e [RH] + f$

Dans le cas de la réaction purement thermique, c'est à dire $[ADBN] = 0$, on a :

$$V_p = k_p k_t^{-1/2} k_1^{1/2} [RH]^{3/2} [O_2]^{1/2}$$

Le schéma réactionnel proposé, rend parfaitement compte des phénomènes observés; il permet la détermination à partir des résultats expérimentaux des valeurs de l'oxydabilité de l'aldéhyde benzoïque ($k_p k_t^{-1/2}$) et de la constante de vitesse k_1 pour la réaction d'initiation.

A 43°C, les valeurs moyennes sont :

$$k_p k_t^{-1/2} = 0,288 \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{litre}^{+1/2} \cdot \text{seconde}^{-1/2}$$

$$k_1 = 2,11 \cdot 10^{-5} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$$

Les constantes de vitesse ainsi calculées sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par Ingles et Melville (12) (Tableau I) dans le cas de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque initiée photochimiquement.

Connaissant la valeur de la constante de vitesse k_1 et sachant qu'à 20°C sous une pression de un bar on a dans l'orthodichlorobenzène $[O_2] = 6,10 \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1}$ (partie expérimentale) il est possible de calculer la valeur de la vitesse d'initiation globale V_i , ainsi que la valeur exacte de la longueur de chaîne λ .

Pour $[RH] = 0,319 \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1}$ et $[ADBN] = 0,115 \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1}$ on a mesuré à 43°C $V = 3,40 \cdot 10^{-5} \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1} \cdot \text{seconde}^{-1}$ (Tableau IV).

$$\lambda = \frac{V}{V_i} = \frac{V}{k_1 [RH] [O_2]^{+1,4} k_d [ADBN]} \approx \frac{3,40 \cdot 10^{-5}}{4,1 \cdot 10^{-8} + 17,2 \cdot 10^{-8}} \approx 160$$

Ce calcul permet de constater que la chaîne cinétique est effectivement longue et que dans les conditions de l'expérience citée, l'initiation par

l'ADBN est environ quatre fois plus importante que l'initiation thermique.

Si nous prenons pour valeur de la constante de rupture biparticulaire k_t , la valeur $2,1 \cdot 10^{+8} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$ déterminée physiquement par Ingles et Melville (12), nous pouvons calculer la valeur de la constante de vitesse k_p pour la réaction de propagation $\text{RO}_2^\cdot + \text{RH} \longrightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{R}^\cdot$

On trouve à 43°C

$$k_p = 4,17 \cdot 10^{+3} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$$

Les valeurs des constantes de vitesse ainsi déterminées, reflètent la grande oxydabilité de l'aldéhyde benzoïque; ce résultat est illustré par le tableau VI dans lequel on compare les valeurs de $k_p k_t^{-1/2}$ et de k_p de l'aldéhyde benzoïque et d'autres composés dont l'oxydation par l'oxygène moléculaire est connue.

Pour le cyclohexanol, le butanol-2, le décanaldéhyde et l'aldéhyde benzoïque, les valeurs de k_p calculées à 60°C sont les suivantes :

cyclohexanol	$k_p >$	2,21	$\text{mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$
butanol-2	$k_p >$	1,36	$\text{mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$
décanaldéhyde	$k_p =$	$3 \cdot 10^3$	$\text{mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$
aldéhyde benzoïque	$k_p =$	$4,50 \cdot 10^{+3}$	$\text{mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$

B. Energie d'activation; réaction d'initiation thermique

Sans initiateur l'équation cinétique se réduit à :

$$V_p = k_p k_t^{-1/2} [\text{RH}] (k_1 [\text{RH}] [\text{O}_2])^{1/2} = V_{th}$$

C'est l'expression qui régit l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque; celle-ci est d'ordre un demi par rapport à la pression d'oxygène et d'ordre trois demis par rapport à la concentration en aldéhyde benzoïque.

Tableau VI

Comparaison de l'oxydabilité de l'aldéhyde benzoïque avec celle de différents hydrocarbures, alcools et éthers

Composés	t°C	k_p mole ⁻¹ . litre ⁺¹ seconde ⁻¹	E _p cal/mole	k_t mole ⁻¹ . litre ⁺¹ seconde ⁻¹	$k_p k_t$ mole ^{-1/2} . litre ^{+1/2} seconde ^{-1/2}	références
cyclohexène	60	4,86	8 500	1.10 ⁶	4,86.10 ⁻³	
tétraline	60	27,6	8 800	2,3.10 ⁷	0,135	
cumène	60	0,63	6 700	3,3.10 ⁴	1,15.10 ⁻²	
ethylbenzène	60	1,23	8 600	2.10 ⁷	5,30.10 ⁻⁴	(22)
tétrahydro- furanne	60	2,4	10 000	1.10 ⁶	2,39.10 ⁻³	
éther isopropylique	60	1,4	13 800	1.10 ⁶	1,41.10 ⁻³	(23)
cyclohexanol	65	>2,76	11 000	>2.10 ⁷	6,13.10 ⁻⁴	
butanol-2	64,4	>1,76	13 000	>2.10 ⁷	3,91.10 ⁻⁴	(24)
décanaldéhyde	15	1,10.10 ³	4 200	7,5.10 ⁶	0,400	(25)
aldéhyde benzoïque	43	4,17.10 ³	1 050	2,1.10 ⁸	0,288	présent travail

L'énergie d'activation apparente de l'oxydation thermique s'écrit :

$$E_{app} = E_{exp} + \frac{1}{2} \Delta H = E_1 + E_p - \frac{1}{2} E_t$$

en désignant :

- par ΔH la chaleur de dissolution de l'oxygène dans la phase liquide, soit 2 kcal. mol^{-1} (13)
- par E_{exp} l'énergie d'activation déterminée en portant le logarithme de $\frac{V}{V_{th}}$ en fonction de l'inverse de la température absolue, soit $15,7 \text{ kcal. mol}^{-1}$
- par E_1 l'énergie d'activation de la réaction $RH + O_2$
- par E_p l'énergie d'activation de la réaction de propagation
- par E_t l'énergie d'activation de la réaction de terminaison, généralement considérée comme négligeable (23)

d'où :

$$E_{app} = \frac{1}{2} E_1 + E_p = 16,7 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

Expérimentalement, nous avons constaté qu'en présence d'ADBN le rapport $\frac{V}{V_{th}}$ demeurerait sensiblement constant lorsque la température variait (tableau V)

$$\frac{V}{V_{th}} = \frac{k_p k_t^{-1/2} [RH] (k_1 [RH] [O_2] + 1,4 k_d [ADBN])^{1/2}}{k_p k_t^{-1/2} [RH] (k_1 [RH] [O_2])^{1/2}} = \left(1 + \frac{1,4 k_d}{k_1} \times \frac{[ADBN]^{1/2}}{[RH] [O_2]} \right)^2$$

Lorsque les concentrations des réactifs sont maintenues constantes, le rapport $\frac{V}{V_{th}}$ varie en fonction de la température comme $\left(\frac{k_d}{k_1}\right)^{1/2}$; expérimentalement on constate qu'entre 40 et 60°C, le rapport $\frac{V}{V_{th}}$ ne varie pas de façon perceptible avec la température. Sur l'intervalle de température

considéré, le rapport $(\frac{k_d}{k_1})^{1/2}$ peut donc être envisagé comme constant.

$$\frac{k_d}{k_1} = \frac{k_{od} e^{-\frac{E_d}{RT}}}{k_{o1} e^{-\frac{E_1}{RT}}} = \frac{k_{od}}{k_{o1}} e^{\frac{E_1 - E_d}{RT}}$$

$(\frac{k_d}{k_1})^{1/2} = \text{constante}$ implique $\frac{k_d}{k_1} = \text{constante}$, donc $E_1 - E_d \simeq 0$, c'est à dire $E_1 \simeq E_d$.

E_d est connue, c'est l'énergie d'activation de la réaction de décomposition de l'azodiisobutyronitrile, elle est égale à $31,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (15)

$$E_{app} = \frac{1}{2} E_1 + E_p = 16,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$E_1 \simeq 31,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

$$E_p \simeq 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Expérimentalement nous avons également déterminé une énergie d'activation $E = 33,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à partir de la pente de la droite donnant le logarithme de $(V^2 - V_{th}^2)$ en fonction de l'inverse de la température absolue (tableau V).

$$(V^2 - V_{th}^2) = 1,4 k_p^2 k_t^{-1} k_d [RH]^2 [ADBN]$$

En appliquant la formule d'Arrhénius aux différents facteurs de l'équation ci-dessus, on obtient :

$$E = E_d + 2 E_p - E_t \simeq E_d + 2 E_p \quad \text{avec } E_t \simeq 0$$

$$33,2 \text{ kcal.mol}^{-1} \simeq 31,3 \text{ kcal.mol}^{-1} + 2 E_p$$

$$E_p \simeq 0,95 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Quelle que soit la méthode de calcul utilisée pour interpréter les variations de la vitesse d'oxydation avec la température, on trouve pour E_p la même valeur, voisine de 1 kcal.mol^{-1} .

Les résultats expérimentaux et le schéma réactionnel qui en découle ont permis la détermination des énergies d'activation pour les réactions de propagation ($E_p \simeq 1 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et d'initiation ($E_1 \simeq 31 \text{ kcal.mol}^{-1}$) dans le cas de l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque en phase liquide.

La valeur obtenue pour E_p , bien que faible, est comparable à celle donnée dans le cas de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque initiée photochimiquement; d'autant plus que selon la valeur adoptée pour E_t , entre 0 et 6 kcal.mol^{-1} (61), on trouve pour E_p une valeur comprise entre 1 et 4 kcal.mol^{-1} .

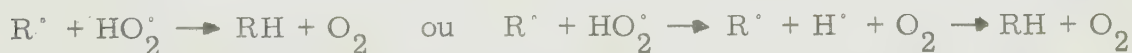
Des résultats de notre étude, il ressort que l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque est initiée par la réaction :



désignons par ΔH_R l'enthalpie de réaction :

$$\Delta H_R = \vec{E} - \overleftarrow{E} \quad (26)$$

L'énergie d'activation de la réaction inverse est négligeable ($\overleftarrow{E} \simeq 0$) il s'agit en effet d'une recombinaison de radicaux libres (26) :



Il vient alors : $\Delta H_R = \vec{E}$ avec $\vec{E} = 31,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$

L'enthalpie de réaction peut être calculée soit à partir des enthalpies standards de formation des différentes espèces présentes, soit

à partir des énergies de liaison (26 à 31)



$$\vec{E} = \Delta H_R = \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\cdot) + \Delta H_f^\circ(\text{HO}_2\cdot) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{H}) \quad (27)$$

$$\vec{E} = \Delta H_R = D(\text{H}-\text{O}_2\cdot) - D(\text{C}_6\text{H}_5\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}) \quad (31)$$

d'autre part :

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\cdot) = D(\text{C}_6\text{H}_5\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}) - \Delta H_f^\circ(\text{H}\cdot) + \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}) \quad (27)$$

Dans la littérature on trouve les valeurs suivantes, les composés étant pris gazeux à 25°C sous une pression de une atmosphère :

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}) = -7,2 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (27)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}\cdot) = 52 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (27)$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{HO}_2\cdot) = 5 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (29)$$

$$D(\text{C}_6\text{H}_5\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}) = 78 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (26)$$

$$D(\text{H}-\text{O}_2\cdot) = 47 \text{ kcal.mol}^{-1} \quad (30)$$

on calcule $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\cdot) = 18,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Que le calcul soit effectué avec les enthalpies standards de formation ou avec les énergies de liaison on trouve $\Delta H_R = 31 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Le calcul thermodynamique conduit donc à $E_1 = 31 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour la réaction $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot + \text{HO}_2\cdot$, la détermination expérimentale de E_1 donne $31,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

En solution diluée, nos résultats expérimentaux s'accordent parfaitement avec une réaction d'initiation bimoléculaire pour la réaction d'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque; et bien que Denisov soit favorable à l'idée d'une réaction d'initiation trimoléculaire entre une substance RH et l'oxygène (31), des réactions d'initiations bimoléculaires ont été signalées dans le cas de l'indène (32 a) et du styrène (32 b) et récemment dans l'oxydation de l'aldéhyde para carboxybenzoïque (33).

I-4 CINETIQUE COURANTE DE L'OXYDATION THERMIQUE DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE

I-41. Résultats expérimentaux

Lorsque le taux de transformation de l'aldéhyde benzoïque est supérieur à 10 %, nous avons vu que la réaction est fortement inhibée (I-31.), il se forme donc un inhibiteur au cours de la réaction d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire. Ceci a été confirmé par la présence de phénol et d'aldéhyde salicylique dans les produits d'oxydation.

Il a pu être établi que l'inhibiteur se formait au cours de la réaction mettant en jeu l'acide perbenzoïque et l'aldéhyde benzoïque; ce résultat a été obtenu de la façon suivante :

- dans un premier temps, on oxyde l'aldéhyde dans un solvant inerte vis à vis de l'oxygène et du peracide : l'orthodichlorobenzène. On constate dans ce cas que la diminution de la vitesse d'oxydation est nettement supérieure à celle que laisse prévoir la consommation des réactifs.
- dans un second temps, on oxyde l'aldéhyde benzoïque dans un solvant susceptible de réagir avec l'acide perbenzoïque plus rapidement que l'aldéhyde benzoïque; ce solvant peut être un anhydride (17), l'anhydride propionique par exemple.

L'anhydride réagit avec le peracide pour donner un peroxyde mixte stable, la vitesse de cette réaction est supérieure à celle de la réaction de Bayer et Villiger entre l'aldéhyde benzoïque et l'acide perbenzoïque (17). Dans ce cas on constate que la diminution de la vitesse d'oxydation au cours du temps est normale eu égard à l'équation de vitesse.

Au cours de la réaction de Bayer et Villiger, l'oxygène peroxydique se place du côté du plus gros substituant dans la molécule carbonylée sur laquelle réagit le peracide (5), on devrait donc avoir dans le cas de la réaction entre l'aldéhyde benzoïque et l'acide perbenzoïque :



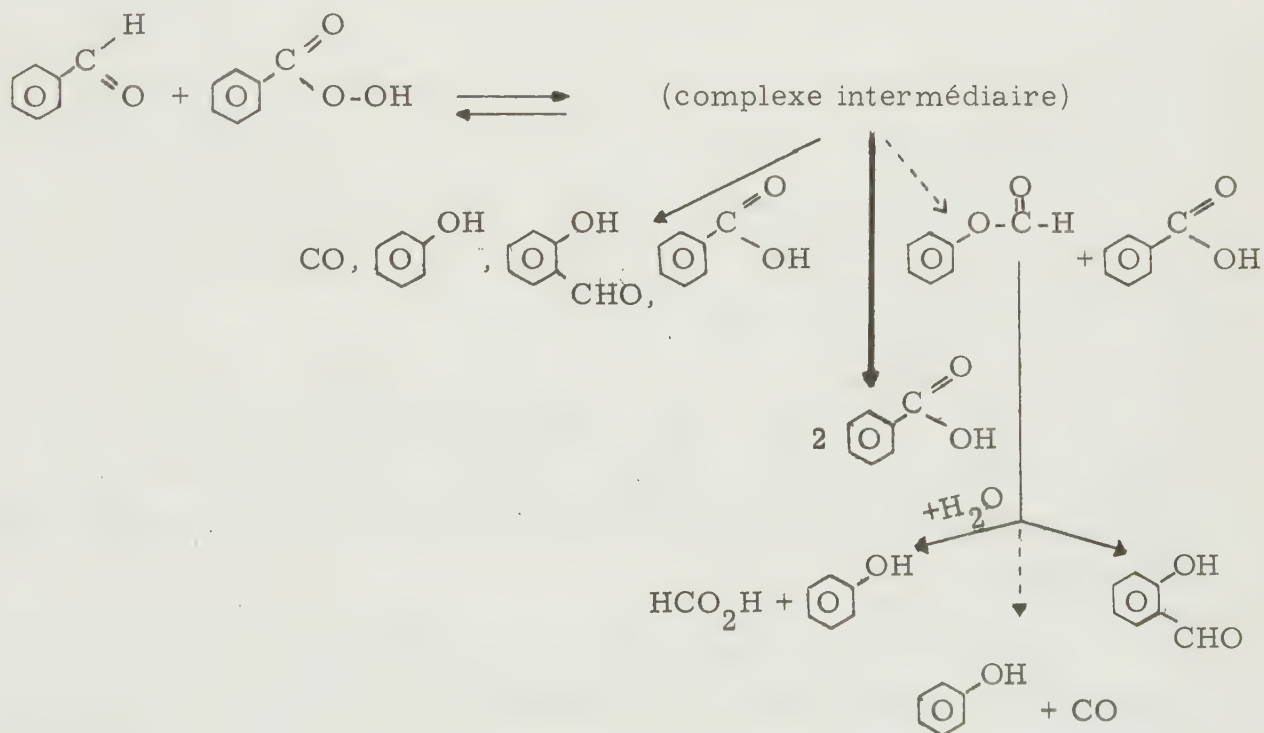
Bien que le formiate de phényle n'ait pas été identifié dans les produits d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, sa formation doit être envisagée car ce produit peut être un précurseur du phénol et de l'aldéhyde salicylique (hydrolyse et réarrangement "type Claisen" (34)) qui eux ont été identifiés. Nous avons vérifié que le formiate de phényle, préparé par nos soins, n'est pas un inhibiteur efficace ce qui en outre indique que dans les conditions opératoires présentes, ce produit ne donne pas lieu à la formation d'inhibiteurs.

I-42. Interprétation

Nous avons donc établi que l'apparition de l'inhibiteur est consécutive à la formation d'acide perbenzoïque, c'est-à-dire à la réaction d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire (résultat confirmé au chapitre II par l'étude des produits de la réaction $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H})$ et qu'au cours de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, le phénol et l'aldéhyde salicylique ne se forment pas à partir du formiate de phényle.

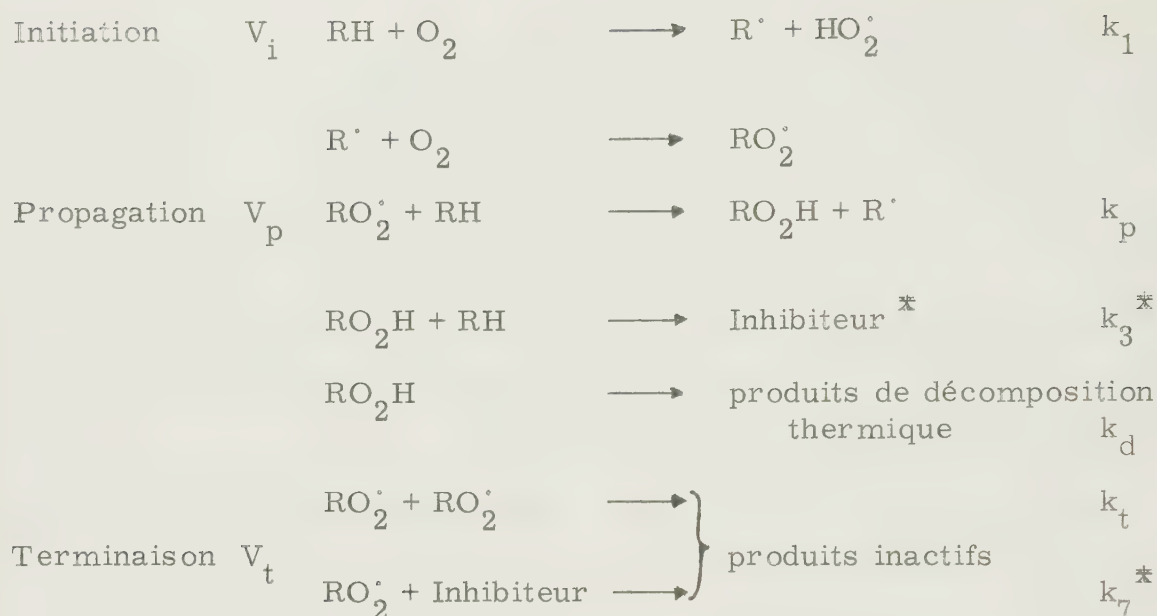
On peut penser que le phénol et l'aldéhyde salicylique prennent naissance par décomposition du complexe intermédiaire de la réaction de Bayer et Villiger (3) entre l'aldéhyde benzoïque et l'acide perbenzoïque. Compte tenu du fait que du phénol apparaît lors de la réaction de l'aldéhyde benzoïque avec l'eau oxygénée (35) ou avec des peracides tels les acides peracétique et perbenzoïque (36), cette hypothèse est plausible; de plus la présence de phénol ou de produits phénoliques dans les produits d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque a été signalée (37)(38).

Sur la base de cette hypothèse, la réaction consécutive à l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque peut s'écrire :



I-43. Schéma réactionnel en cinétique courante

En cinétique courante, c'est à dire en présence d'inhibiteurs, les réactions d'initiation, de propagation et de terminaison pour l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque sont les suivantes :



* Dorénavant, nous désignerons sous le vocable "inhibiteur" l'ensemble des produits secondaires pouvant inhiber l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire. Les constantes de vitesse k_3 et k_7 sont les constantes de vitesse de formation et d'action de cet inhibiteur que nous appellerons encore inhibiteur "fictif".

Pour les pressions partielles d'oxygène supérieures à un bar, la réaction de terminaison ne se limite plus à la recombinaison des radicaux peroxydiques; il faut prendre en considération la réaction de ces radicaux avec l'inhibiteur.

Nous verrons ultérieurement (I-5) que l'acide perbenzoïque, dont la concentration demeure faible, se décompose thermiquement suivant un processus essentiellement non radicalaire, la vitesse de décomposition thermique étant faible devant V_i et V_p . L'autocatalyse par l'acide perbenzoïque est donc peu probable.

On a alors :

$$V_i = k_1 [RH] [O_2]$$

$$V_p = k_p [RH] [RO_2^\bullet]$$

$$V_t = k_t [RO_2^\bullet]^2 + k_7 [RO_2^\bullet] [Inh]$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_1 [RH] [O_2] + k_2 [R^\bullet] [O_2]$$

En appliquant le principe de l'état quasi stationnaire à la concentration en radicaux peroxydiques, on obtient une équation du second degré, dont la racine positive représente la concentration stationnaire en radicaux peroxydiques

$$[RO_2^\bullet] = \frac{-k_7 [Inh] + (k_7^2 [Inh]^2 + 4 k_1 k_t [RH] [O_2])^{1/2}}{2 k_t}$$

$$V_p = k_p [RH] \left\{ \frac{(k_7^2 [Inh]^2 + 4 k_1 k_t [RH] [O_2])^{1/2} - k_7 [Inh]}{2 k_t} \right\}$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = 2 k_1 [RH] [O_2] + k_p [RH] \left\{ \frac{(k_7^2 [Inh]^2 + 4 k_1 k_t [RH] [O_2])^{1/2} - k_7 [Inh]}{2 k_t} \right\} = 2V_i + V_p$$

Lors de l'étude en cinétique initiale, nous avons vu que la chaîne cinétique est longue ($\lambda \gg 100$). On peut donc identifier la vitesse globale d'absorption d'oxygène et la vitesse de propagation de la réaction en chaîne :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} \simeq V_p$$

En cinétique initiale, nous avons établi que la vitesse d'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire est donnée par :

$$V_{th} = k_p k_t^{-1/2} [RH] (k_1 [RH] [O_2])^{1/2}$$

expression que l'on retrouve en annulant la concentration en inhibiteur dans l'expression donnant V_p en cinétique courante.

Il est possible de calculer l'importance relative des deux types de rupture :



$$[RO_2^\cdot] = \frac{-k_7 [Inh] + (k_7^2 [Inh]^2 + 4 k_1 k_t [RH] [O_2])^{1/2}}{2 k_t}$$

d'où

$$\frac{V_{t1}}{V_{t2}} = \sqrt{1 + 4 \frac{k_t V_i}{k_7^2 [Inh]^2}} - 1$$

Plus le rapport $\frac{k_t V_i}{k_7^2 [Inh]^2}$ sera grand, plus les ruptures biparticulaires $RO_2^\cdot + RO_2^\cdot$ seront importantes devant les ruptures $RO_2^\cdot + Inh$.

A 43°C nos résultats expérimentaux nous permettent de chiffrer ce rapport :

$$[\text{RH}]_0 = 0,640 \text{ mol.litre}^{-1} \quad [\text{O}_2] \approx 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.litre}^{-1} \quad [\text{Inh}]_0 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$k_1 = 2,11 \cdot 10^{-5} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$$

$$k_t = 2 \cdot 10^{+8} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$$

$$k_7 = 2 \cdot 10^{+4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1} \quad (\text{valeur déterminée par un calcul sur ordinateur : annexe 1})$$

$$\text{On trouve } \frac{k_t V_i}{k_7^2 [\text{Inh}]^2} = 6,4 \quad \text{ce qui donne } \frac{V_{t1}}{V_{t2}} \approx 5$$

Pour les faibles avancements il est justifié de négliger l'effet inhibiteur et de ne considérer que les ruptures biparticulaires.

On peut aussi déterminer approximativement pour quelle concentration en inhibiteur les deux types de rupture auront la même importance

$$V_{t1} = V_{t2} \quad \text{donne} \quad [\text{Inh}] = \frac{k_t}{k_7} [\text{RO}_2^\cdot]$$

On considère qu'avec ou sans inhibiteur la concentration stationnaire en radicaux peroxydiques est la même. (en réalité elle est plus importante dans le second cas)

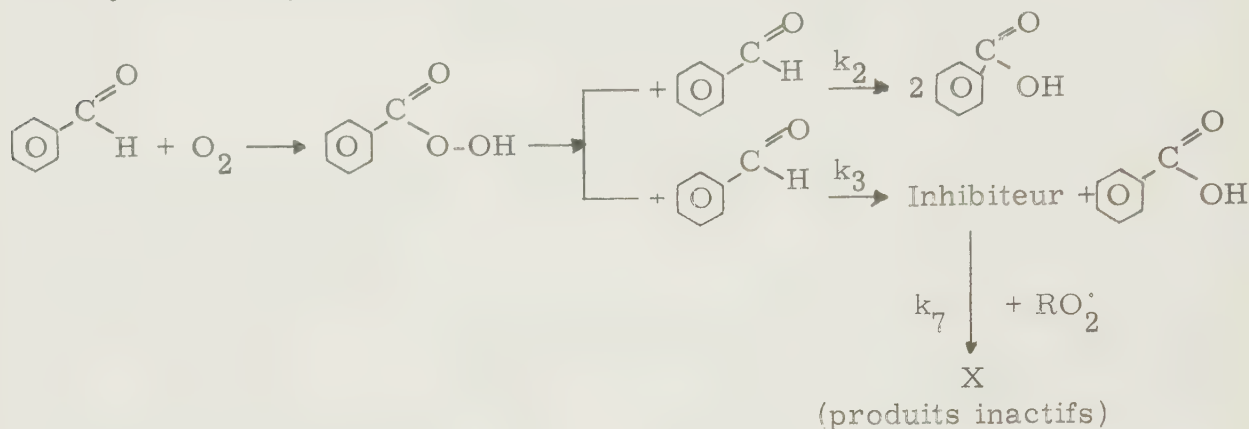
$$[\text{RO}_2^\cdot] = \frac{(4 k_1 k_t [\text{RH}] [\text{O}_2])^{1/2}}{2 k_t}$$

A 43°C avec les valeurs utilisées précédemment on trouve :

$$[\text{RO}_2^\cdot] = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mole.litre}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Inh}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole.litre}^{-1}$$

La concentration en inhibiteur pour laquelle on aura $V_{t1} = V_{t2}$ sera d'autant plus grande que la concentration initiale en aldéhyde benzoïque sera plus importante.

Le schéma réactionnel expérimental de l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque en cinétique courante est alors le suivant :



Ce schéma se traduit par un ensemble d'équations différentielles (annexe 1) dont l'intégration effectuée sur ordinateur donne en fonction du temps les concentrations des réactifs et des produits de la réaction.

L'accord entre les courbes expérimentales représentant en fonction du temps l'absorption d'oxygène et l'accumulation des acides benzoïque et perbenzoïque, et les mêmes courbes calculées est bon (figure 7).

Le calcul sur ordinateur permet également la détermination des valeurs moyennes pour les constantes de vitesse de formation (k_3) et d'action (k_7) d'un inhibiteur "fictif"; la valeur de la constante de vitesse k_2 ayant été déterminée par l'étude de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'acide perbenzoïque (Ch. II, tableau X).

A 43°C, en solution dans l'orthodichlorobenzène nous avons déterminé :

$$k_2 = 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1} \text{ (tableau X)}$$

$$k_3 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1} \text{ (annexe 1)}$$

$$k_7 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1} \text{ (annexe 1)}$$

La valeur de la constante de vitesse k_7 est du même ordre de grandeur que celle généralement admise pour la constante d'inhibition par le phénol; on a en effet pour le phénol dans l'oxydation de l'éthylbenzène à 60°C,

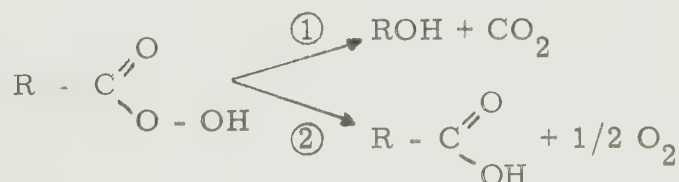
$$k_7 = 3 \cdot 10^{+3} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1} \quad (39)$$

I-5 DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ACIDE PERBENZOÏQUE

L'étude de cette réaction nous apparaît intéressante à trois points de vue :

- premièrement il est bon de savoir s'il y a lieu de tenir compte de la décomposition thermique de l'acide perbenzoïque lors des réactions d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et de la cyclohexanone par ce peracide; réactions dont nous nous proposons l'étude ultérieure.
- deuxièmement, aucun phénomène d'autocatalyse n'ayant été observé au cours de la réaction d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire, il faut vérifier que la décomposition thermique de l'acide perbenzoïque est en accord avec ce résultat.
- troisièmement, l'étude des produits de décomposition est susceptible d'apporter des renseignements quant à la formation de produits secondaires de la réaction d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire.

Les peracides organiques sont susceptibles de se décomposer suivant deux processus principaux (40 à 43)



Dans le cas de l'acide perbenzoïque, suivant que la décomposition se fera par le processus ① ou par le processus ② les produits de décomposition thermique seront le phénol et l'anhydride carbonique ou l'acide benzoïque et l'oxygène.

L'étude de la décomposition thermique a été réalisée en solution dans l'orthodichlorobenzène, ce solvant étant également utilisé lors de la synthèse de l'acide perbenzoïque suivant le mode opératoire rapporté par Kergomard & Bigou (44).

Les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote, dans le réacteur en verre pyrex utilisé pour l'étude de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque; les concentrations en acide perbenzoïque sont de l'ordre de 0,1 mole.litre⁻¹. L'avancement de la réaction est suivi par des dosages iodométriques du peracide restant et par des dosages alcalimétriques de l'acidité totale du milieu.

La décomposition thermique de l'acide perbenzoïque est une réaction peu rapide, à 70°C le temps de demi décomposition est de huit heures. L'analyse des courbes concentration-temps révèle que la décomposition répond en cinétique courante à un ordre unitaire par rapport à la concentration en peracide (figure 8); ordre unitaire que The Man Luong et Lefort (45) déclarent ne pas avoir observé. L'ordre unitaire se maintient jusqu'à des taux d'avancement de l'ordre de 75 %.

Il est possible de déterminer à différentes températures la constante de vitesse k_d , à partir des pentes des droites obtenues en portant le logarithme de la concentration en peracide en fonction du temps.

Tableau VII

Décomposition thermique de l'acide perbenzoïque

$[C_6H_5CO_3H] = 0,089 \text{ mole.litre}^{-1}$ solvant : orthodichlorobenzène

$t^\circ C$	$k_d (S^{-1}) \times 10^5$
85	13,30
80	7,85
75	4,22
42	0,066

La pente de la droite représentant $\log k_d$ en fonction de l'inverse de la température absolue permet de calculer l'énergie d'activation apparente de la réaction de décomposition thermique de l'acide perbenzoïque; on trouve :

$$E_{app} = 24 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Expérimentalement, nous n'avons pas observé de phénomène d'induction lorsque la concentration initiale en acide perbenzoïque varie dans un rapport voisin de deux, la dérive concomitante de la constante de vitesse reste dans les limites des erreurs expérimentales. (tableau VIII p. 34)

L'étude par spectrographie infra-rouge et par chromatographie en phase gazeuse, des produits de décomposition thermique de l'acide benzoïque en solution dans l'orthodichlorobenzène et les dosages d'acidité effectués au cours de la réaction, ont permis d'établir que la décomposition thermique de l'acide perbenzoïque suivait essentiellement le processus ②



Tableau VIII

Décomposition thermique de l'acide perbenzoïque

solvant : orthodichlorobenzène

t = 85°C

$[C_6H_5CO_3H]_0$ mole. litre ⁻¹	$k_d (S^{-1}) \times 10^5$
0,100	13,5
0,079	15,4
0,077	15,5
0,064	14,2

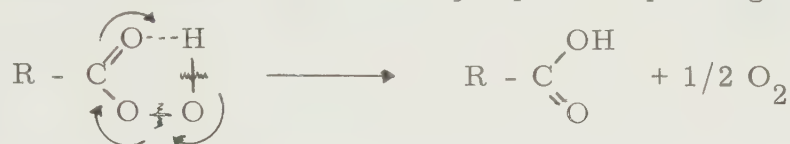
Nous avons en effet constaté l'absence de phénol dans les produits de décomposition ainsi que la constance de l'acidité du milieu au cours de la réaction.

Lefort et coll. (45) et Kresge (38) sont arrivés à la même conclusion; Kresge signale en outre que le produit phénolique présent dans les produits d'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque ne se retrouve pas dans les produits de décomposition de l'acide perbenzoïque.

Il ne semble pas que la décomposition thermique de l'acide perbenzoïque soit une réaction radicalaire, bien que Cohen et Edwards (46) donnent les constantes cinétiques d'une telle réaction ($k_1 = 21,4 \cdot 10^{-8} s^{-1}$ à 65°C et $E = 30 \text{ kcal. mol}^{-1}$).

Nos résultats expérimentaux, ordre unitaire en cinétique courante, énergie d'activation apparente ($24 \text{ kcal. mol}^{-1}$) nettement inférieure à celle généralement admise pour la dissociation homolytique de la liaison RO-OH ($42 \text{ kcal. mol}^{-1}$) (47), pas de variation de la constante de vitesse avec la dilution, teneur en phénol dans les produits de décomposition inférieure à 10 ppm, et pas de variation notable de l'acidité du milieu au cours de la

réaction, sont en faveur d'un mécanisme par transfert électronique circulaire en accord avec la théorie de Swern et coll. (43). Ce mécanisme est rendu possible par l'existence d'un cycle de chelation intramoléculaire, cycle dont l'existence a été établie de façon précise par Giguère et Olmos (48)



La chelation, en éliminant les associations intermoléculaires, explique l'absence de phénomène d'induction lorsque la concentration initiale en peracide varie.

Parallèlement au processus principal de décomposition thermique par transfert électronique circulaire, l'hypothèse d'une décomposition radicalaire par rupture de la liaison -O-O- ne peut pas être totalement exclue.

De la même manière que nous l'avons fait pour la réaction $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$ (I-32.B) on peut calculer l'enthalpie de réaction pour la décomposition radicalaire de l'acide perbenzoïque suivant la réaction :



$$\Delta H_R = \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^\bullet \end{array}) + \Delta H_f^\circ (\bullet\text{OH}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}) = D(-\text{O}-\text{O}-) = \vec{E} - \overleftarrow{E}$$

avec $\overleftarrow{E} \approx 0$ il vient $\Delta H_R = D(\text{O}-\text{O}) = \vec{E}$

Ne disposant pas de données relatives à l'enthalpie standard de formation de l'acide perbenzoïque on peut en première approximation considérer qu'elle est égale à l'enthalpie standard de formation de l'acide benzoïque; les différentes valeurs sont alors les suivantes (28) :

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}) = - 69 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^\bullet) = - 23 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\cdot\text{OH}) = + 9 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

On calcule ainsi $\Delta H_R = 55 \text{ kcal. mol}^{-1}$

La valeur ainsi trouvée pour l'énergie de la liaison O-O est un peu forte, mais il ne s'agit que d'une valeur très approchée; de plus, elle peut du fait de la liaison hydrogène intramoléculaire dans l'acide perbenzoïque être diminuée d'environ 5 kcal. mol^{-1} , ce qui donne alors $D(-\text{O}-\text{O}-) \approx 50 \text{ kcal. mol}^{-1}$ (dans l'eau oxygénée $D(\text{O}-\text{O}) = 48 \text{ kcal. mol}^{-1}$) (47).

La détermination expérimentale de l'énergie d'activation pour la décomposition thermique de l'acide perbenzoïque nous a donné $E = 24 \text{ kcal. mol}^{-1}$, alors que le calcul thermodynamique conduit dans le cas d'une décomposition radicalaire à une valeur voisine de $50 \text{ kcal. mol}^{-1}$. L'énergie d'activation expérimentale est donc nettement inférieure à l'énergie de la liaison O-O dans l'acide perbenzoïque, même en admettant une erreur d'une dizaine de kilocalories sur le calcul de cette dernière.

La décomposition thermique de l'acide perbenzoïque suivant un processus radicalaire ne peut donc avoir qu'une importance minime. L'apport de radicaux par cette voie sera négligeable, la vitesse de décomposition thermique de l'acide perbenzoïque étant nettement inférieure à la vitesse d'initiation thermique de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque (à 43°C $k_d = 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ et $k_1 = 2,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1}$); en outre, la concentration stationnaire en acide perbenzoïque au cours de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque est faible (à 43°C pour $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]_0 = 0,640 \text{ mole. litre}^{-1}$ on a $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}]_{\text{max}} = 0,055 \text{ mole. litre}^{-1}$).

Bien que le chimisme de la réaction soit certainement complexe, la décomposition thermique de l'acide perbenzoïque répond, dans les conditions de notre étude, à un ordre apparent unitaire. La réaction nécessite une énergie d'activation de $24 \text{ kcal. mol}^{-1}$ et sa constante de vitesse expérimentale varie avec la température suivant $k_d = 5,2 \cdot 10^{10} e^{-\frac{24000}{RT}} \text{ S}^{-1}$. Les produits principaux de la décomposition thermique de l'acide perbenzoïque sont l'acide benzoïque et l'oxygène, ces produits pouvant prendre naissance par un mécanisme de transfert électronique circulaire à cinq centres.

L'absence de phénol dans les produits de décomposition thermique de l'acide perbenzoïque est un élément de plus en faveur de la formation de celui-ci au cours de la réaction de Bayer et Villiger entre l'aldéhyde benzoïque et l'acide perbenzoïque.

La stabilité thermique relative de l'acide perbenzoïque (à 70°C le temps de demi-décomposition est de 8 h) mais surtout la faible valeur de la constante de vitesse k_d devant les constantes de vitesse des autres réactions, font qu'il n'y aura pas lieu de tenir compte de la décomposition thermique du peracide au cours de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire.

Il en sera de même au cours des réactions d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque, réactions pour lesquelles les constantes de vitesse du second ordre sont respectivement à 43°C : $k_2 = 2,57 \cdot 10^{-4}$ et $k_4 = 20,61 \cdot 10^{-4}$ en $\text{mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$ (Ch. II, tableau X).

I-6. CONCLUSION

L'étude en cinétique initiale de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en phase liquide par l'oxygène moléculaire, en présence d'azodiisobutyronitrile, a permis de mettre en évidence un mécanisme en chaînes par radicaux libres; la vitesse de la réaction est donnée par l'expression :

$$V = k_p k_t^{-1/2} [RH] (k_1 [RH] [O_2] + 1,4 k_d [ADBN])^{1/2}$$

expression qui peut être ramenée à l'expression classique donnant la vitesse d'oxydation d'une substance RH en posant :

$$k_1 [RH] [O_2] + 1,4 k_d [ADBN] = V_i$$

La décomposition thermique de l'acide perbenzoïque a été étudiée et l'expression de la constante de vitesse déterminée :

$$k_d = 5,2 \cdot 10^{10} e^{-\frac{24000}{RT}} \text{ s}^{-1}$$

La faible valeur de la constante de vitesse k_d devant celles des constantes régissant l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque rend la décomposition thermique du peracide négligeable et explique l'absence d'autocatalyse dans l'oxydation de l'aldéhyde.

Des résultats de notre étude nous avons pu dégager le mécanisme de l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque; en particulier il a été établi que pour cette réaction, l'étape d'initiation est une réaction bimoléculaire mettant en jeu une molécule d'aldéhyde et une molécule d'oxygène et nécessitant une énergie d'activation de $31,3 \text{ kcal. mol}^{-1}$. En cinétique initiale, la vitesse d'autoxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque est donnée par :

$$V_{th} = k_p k_t^{-1/2} k_1^{1/2} [RH]^{3/2} [O_2]^{1/2}$$

Le terme $k_p k_t^{-1/2}$, qui représente l'oxydabilité de l'aldéhyde benzoïque, varie avec la température suivant :

$$k_p k_t^{-1/2} = 1,41 e^{-\frac{1000}{RT}}$$

avec $k_p = 1,78 \cdot 10^4 e^{-\frac{1000}{RT}}$ et $k_t = 2 \cdot 10^{+8}$

La constante de vitesse k_2 pour la réaction entre l'acide perbenzoïque, produit primaire de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, et l'aldéhyde non encore oxydé a été déterminée par ailleurs (Ch. II, tableau X :

$$k_2 = 2,17 \cdot 10^3 e^{-\frac{10000}{RT}} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

En cinétique courante, la formation d'inhibiteurs au cours de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque a été établie; des quantités non négligeables de phénol et d'aldéhyde salicylique ont été mises en évidence dans les produits d'oxydation. Le phénol et l'aldéhyde salicylique ont la propriété d'inhiber les réactions en chaînes par radicaux libres, nous avons vérifié qu'ils inhibaient effectivement l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire et nous les avons assimilés à un inhibiteur "fictif" captant les radicaux $RO_2^{\cdot}$ avec une constante de vitesse moyenne k_7 .

Du fait de la présence de cet inhibiteur, la vitesse d'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque en cinétique courante est donnée par :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} \approx v_p = k_p [C_6H_5CHO] \left\{ \frac{(k_7^2 [Inh]^2 + 4 k_1 k_t [C_6H_5CHO][O_2])^{1/2} - k_7 [Inh]}{2 k_t} \right\}$$

$$\text{et } -\frac{d[C_6H_5CHO]}{dt} = k_1 [C_6H_5CHO][O_2] + v_p + k_2 [C_6H_5CHO][C_6H_5CO_3H] +$$

$$k_3 [C_6H_5CHO][C_6H_5CO_2H] \quad (\text{annexe 1})$$

Les constantes de vitesse k_3 et k_7 sont les constantes de vitesse de formation et d'action de l'inhibiteur "fictif" représentant les inhibiteurs présents dans le milieu.

L'intégration sur ordinateur du système d'équations différentielles correspondant au schéma réactionnel (annexe 1) a permis la vérification de la validité des diverses hypothèses nécessaires à son élaboration et la détermination de valeurs moyennes pour les constantes de vitesse k_3 et k_7 .

Il est bon de souligner que les réactions en chaînes par radicaux libres sont particulièrement sensibles aux traces d'impuretés organiques et minérales (15). Dans le cas de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque cette sensibilité est accrue du fait de la grande oxydabilité de cet aldéhyde, ce qui nous a amené, afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats, à utiliser un lot unique d'aldéhyde benzoïque et de solvant, dûment purifiés.

Tableau IX

Oxydation de l'aldéhyde benzofique à 43°C
en solution dans l'orthodichlorobenzène

Réactions	Constantes de vitesse	E cal. mol ⁻¹
<chem>c1ccccc1C=O</chem> + O ₂ → <chem>c1ccccc1C(=O)O</chem> + HO ₂ [*]	k ₁ = 2,11.10 ⁻⁵ mole ⁻¹ .litre ⁺¹ .s ⁻¹	31 000
<chem>c1ccccc1C(=O)OOc2ccccc2</chem> + <chem>c1ccccc1C=O</chem> → <chem>c1ccccc1C(=O)OOc2ccccc2</chem> + <chem>c1ccccc1C=O</chem>	k _p = 4,17.10 ⁺³ mole ⁻¹ .litre ⁺¹ .s ⁻¹	1 000
<chem>c1ccccc1C(=O)OOc2ccccc2</chem> + Inh → X	*k ₇ = 2.10 ⁺⁴ mole ⁻¹ .litre ⁺¹ .s ⁻¹	
<chem>c1ccccc1C(=O)OOc2ccccc2</chem> + <chem>c1ccccc1C=O</chem> → 2 <chem>c1ccccc1C(=O)OOc2ccccc2</chem>	k ₂ = 2,57.10 ⁻⁴ mole ⁻¹ .litre ⁺¹ .s ⁻¹	10 000
<chem>c1ccccc1C(=O)OOc2ccccc2</chem> + <chem>c1ccccc1C=O</chem> → Inhibiteur	*k ₃ = 2.10 ⁻⁵ mole ⁻¹ .litre ⁺¹ .s ⁻¹	
<chem>c1ccccc1C(=O)OOc2ccccc2</chem> → <chem>c1ccccc1C(=O)OOc2ccccc2</chem> + 1/2 O ₂	k _d = 6,6.10 ⁻⁷ seconde ⁻¹	24 000

$$k_p k_t^{-1/2} = 0,288 \text{ mole}^{-1/2} \text{ litre}^{+1/2} \text{ seconde}^{-1/2}$$

* valeurs moyennes déterminées par le calcul, les autres valeurs étant déterminées expérimentalement

CHAPITRE II
OXYDATIONS COMPAREES
DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE ET DE LA CYCLOHEXANONE
PAR L'ACIDE PERBENZOIQUE

II-1. GENERALITES

Les esters et les lactones peuvent être préparés par l'action des peracides sur les cétones et les aldéhydes, c'est la réaction de Bayer et Villiger (1)(2)(3).

Un mécanisme réactionnel ionique est proposé pour cette réaction, avec formation d'un complexe intermédiaire entre le dérivé carbonyle et le peracide (3). Bien que la formation de ce complexe intermédiaire d'addition ne semble avoir été établie que dans le cas de l'acétaldéhyde (50) et de l'heptaldéhyde (51), on peut penser que sa formation est tout à fait générale (51).

Au cours du processus envisagé pour la synthèse d' ϵ -caprolactone par oxydation de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque, produit primaire de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire, la cyclohexanone et l'aldéhyde benzoïque entrent en compétition pour réagir avec le peracide.

L'étude cinétique de chacune des réactions permettra de dégager les conditions expérimentales susceptibles de favoriser la formation d' ϵ -caprolactone, dans le cas où celles-ci sont compétitives.

Les résultats se rapportant à l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'acide perbenzoïque pourront être comparés à ceux obtenus lors de l'oxydation de cet aldéhyde par l'oxygène moléculaire; la seconde étape de cette dernière réaction est en effet l'oxydation par le peracide de l'aldéhyde restant (Ch. I).

II-2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les réactions sont étudiées sous atmosphère d'azote dans un réacteur en verre pyrex permettant le prélèvement de parties aliquotes en cours de réaction. L'agitation est assurée par un barreau magnétique. L'avancement de la réaction est suivi par dosage iodométrique du peracide restant; on accède ainsi aux relations concentration-temps. La détermination des ordres partiels se fait par la méthode dite de "dégénérescence de l'ordre", avec vérification de l'ordre global trouvé.

II-3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II-31. Produits de la réaction

A. Aldéhyde benzoïque

L'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'acide perbenzoïque a pour produit principal l'acide benzoïque. L'analyse chromatographique en phase gazeuse et sur plaque nous a permis de mettre en évidence la formation de phénol et d'aldéhyde salicylique au cours de cette réaction; de l'oxyde de carbone a également été détecté.

La formation de phénol au cours de la réaction d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par les peracides est normale (3)(35)(36). Ayant caractérisé

le phénol dans les produits d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'acide perbenzoïque, nous en avons vérifié la présence dans les produits d'oxydation de cet aldéhyde par l'acide peracétique.

On trouve là une confirmation du résultat obtenu lors de l'étude de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire, à savoir que le phénol et l'aldéhyde salicylique prennent naissance au cours de la réaction entre l'aldéhyde et le peracide et non pas au cours des réactions radicalaires constituant les différentes étapes de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire.

La possibilité de formation de phénol et d'aldéhyde salicylique par la réaction $RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet}$ (I-32.A) est donc pratiquement éliminée; résultat attendu, car du fait de l'importance de la longueur de la chaîne cinétique au cours de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire les ruptures biparticulaires $RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet}$ sont très peu nombreuses, la formation d'inhibiteur par cette voie ne peut donc avoir qu'une importance limitée.

B. Cyclohexanone

Les produits d'oxydation de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque sont essentiellement l'oxépanone-2 (ϵ -caprolactone) et l'acide benzoïque. La formation d' ϵ -caprolactone se fait avec une sélectivité de l'ordre de 90 à 95 % par rapport à la cyclohexanone consommée.

II-32. Equations de vitesse - Energies d'activation

L'examen des courbes vitesse-concentration révèle que la réaction d'oxydation de la cyclohexanone ou de l'aldéhyde benzoïque par l'acide perbenzoïque répond à un ordre unitaire par rapport à chacun des réactifs; l'ordre global est égal à deux, il est vérifié par les courbes concentration-temps.

Qu'il s'agisse de la cyclohexanone ou de l'aldéhyde benzoïque, la cinétique de la réaction est parfaitement représentée par une équation de vitesse du second ordre, même dans le cas d'avancements de l'ordre de 80 %.

Désignons par a_o , b_o et c_o les concentrations initiales en acide perbenzoïque, en aldéhyde benzoïque et en cyclohexanone et par x la quantité d'un quelconque des réactifs consommé au temps t , la vitesse d'oxydation par l'acide perbenzoïque est alors donnée par :

$$v = k_2 (a_o - x) (b_o - x) = \frac{dx}{dt} \quad \text{dans le cas de l'aldéhyde benzoïque}$$

et
$$v = k_4 (a_o - x) (c_o - x) = \frac{dx}{dt} \quad \text{dans le cas de la cyclohexanone.}$$

Après intégration il vient
$$\log \frac{a_o (b_o - x)}{b_o (a_o - x)} = \frac{b_o - a_o}{2,303} k_2 t \quad \text{et} \quad \log \frac{a_o (c_o - x)}{c_o (a_o - x)} = \frac{c_o - a_o}{2,303} k_4 t$$

La pente de la droite représentant
$$\log \frac{a_o (b_o - x)}{b_o (a_o - x)} = f_1(t) \quad \text{ou}$$

$$\log \frac{a_o (c_o - x)}{c_o (a_o - x)} = f_2(t)$$
 permet la détermination de la constante de vitesse pour chacune des deux réactions; à 43°C on trouve

$$k_2 = 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$$

et
$$k_4 = 20,61 \cdot 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$$

En portant le logarithme de la constante de vitesse du second ordre en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient une droite dont la pente permet le calcul de l'énergie d'activation apparente de la réaction. Pour l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'acide perbenzoïque on détermine ainsi $E_{app} \approx 10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, on trouve la même valeur pour l'oxydation de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque.

Tableau X

Oxydations par l'acide perbenzoïque

Solvant : orthodichlorobenzène

A. Aldéhyde benzoïque

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = 0,890 \text{ mole.litre}^{-1}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] = 0,214 \text{ mole.litre}^{-1}$$

t°C	$k_2 \cdot 10^4 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$
30	1,42
37	1,72
43	2,57
47	3,18
52	4,23

$$k_2 = 2,17 \cdot 10^3 e^{-\frac{10000}{RT}}$$

B. Cyclohexanone

$$[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] = 0,490 \text{ mole.litre}^{-1}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] = 0,235 \text{ mole.litre}^{-1}$$

t°C	$k_4 \cdot 10^4 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$
26	8,63
31	11,00
35	14,65
43	20,61
50	32,18

$$k_4 = 1,78 \cdot 10^4 e^{-\frac{10000}{RT}}$$

II-33. Influence d'une variation de concentration initiale sur la constante de vitesse

Que ce soit au cours de l'étude de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'acide perbenzoïque, ou au cours de l'étude de l'oxydation de la cyclohexanone par le même peracide, nous n'avons jamais observé de phénomènes d'induction ou d'autocatalyse.

Il nous a tout de même paru justifié d'avoir une idée du comportement de la constante de vitesse lorsque les concentrations initiales en réactifs varient; en outre, on sait que la réaction de Bayer et Villiger est catalysée par les acides et que les solutions d'acide perbenzoïque utilisées contiennent de l'acide benzoïque en quantités variables (partie expérimentale), nous avons donc également déterminé la constante de vitesse pour différentes concentrations initiales en acide benzoïque, les autres paramètres étant maintenus constants.

A. Aldéhyde benzoïque

Lorsque les concentrations initiales en acide perbenzoïque et en aldéhyde benzoïque demeurent respectivement inférieures à 0,3 et 1 mole.litre⁻¹, la dérive de la constante de vitesse est imputable aux erreurs expérimentales; pour les concentrations en aldéhyde benzoïque supérieures à une mole par litre, il semble que la constante de vitesse k_2 varie de façon sensiblement linéaire en fonction de la concentration initiale en aldéhyde.

Bien que l'acide perbenzoïque soit un acide plus faible que l'acide benzoïque (2) les variations d'acidité du milieu au cours des manipulations ne sont pas suffisamment importantes pour rendre possible l'observation d'un phénomène d'autocatalyse; d'autant plus que l'action catalytique de l'acide benzoïque n'est pas très marquée lorsque sa concentration est inférieure à 0,2 mole.litre⁻¹.

Tableau XI
Oxydation de l'aldéhyde benzolique par l'acide perbenzoïque

Solvant : orthodichlorobenzène t = 42° C
[C₆H₅CHO] = 1,650 mole. litre⁻¹ [C₆H₅CO₃H] = 0,250 mole. litre⁻¹

[C ₆ H ₅ CO ₃ H] mole. litre ⁻¹	k ₂ . 10 ⁴ mol ⁻¹ . l ⁺¹ . s ⁻¹	[C ₆ H ₅ CHO] mole. litre ⁻¹	k ₂ . 10 ⁴ mol ⁻¹ . l ⁺¹ . s ⁻¹
0,153	3,30	0,250	2,62
0,192	3,05	0,535	2,62
0,231	3,04	0,885	2,66
0,257	3,26	1,270	2,92
		1,650	3,26
		1,820	3,43

Tableau XII

Oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'acide perbenzoïque

Solvant : orthodichlorobenzène $t = 50^{\circ}\text{C}$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] = 0,380 \text{ mol.l}^{-1} \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] = 0,106 \text{ mole.litre}^{-1}$$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] \text{ mol.l}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{\pm 1} \cdot \text{s}^{-1}$
0,017	3,90
0,106	3,90
0,173	3,96
0,314	4,50
0,374	4,63

B. Cyclohexanone

Les variations en fonction des concentrations initiales en cyclohexanone, en peracide ou en acide benzoïque, de la constante de vitesse du second ordre pour l'oxydation de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque sont rapportées dans les tableaux XIII et XIV.

Tableau XIII
Oxydation de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque

Solvant : orthodichlorobenzène $t = 30^{\circ}\text{C}$

$$[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] = 0,490 \text{ mole.litre}^{-1} \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] = 0,186 \text{ mole.litre}^{-1}$$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] \text{ mole.litre}^{-1}$	$k_4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1}$	$[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] \text{ mole.litre}^{-1}$	$k_4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1}$
0,143	11,50	0,179	11,80
0,165	10,60	0,493	9,70
0,186	9,70	0,772	10,00
0,196	11,00	0,965	10,80
0,235	11,00	1,040	10,10

Tableau XIV

Oxydation de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque

Solvant : orthodichlorobenzène t = 30°C

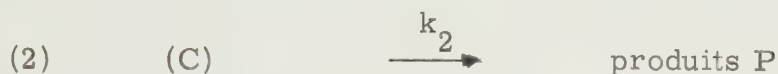
$$[C_6H_{10}O] = 0,485 \text{ mole.litre}^{-1} \quad [C_6H_5CO_3H] = 0,204 \text{ mole.litre}^{-1}$$

$[C_6H_5CO_2H] \text{ mole.litre}^{-1}$	$k_4 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1}$
0,047	10,90
0,227	9,60
0,299	10,00
0,317	10,00
0,436	11,70

Dans tous les cas, la dérive concomitante de la constante de vitesse demeure dans les limites des erreurs expérimentales.

II-4. SCHEMA REACTIONNEL

L'équation de vitesse du second ordre obtenue pour les réactions d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque peut être interprétée en accord avec le mécanisme généralement proposé pour la réaction de Bayer et Villiger (3); la formation d'un composé intermédiaire d'addition dont la concentration stationnaire reste très faible est invoquée.



Le principe de l'état quasi stationnaire appliqué à la concentration en intermédiaire (C) donne :

$$[C] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A] [B]$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A] [B] = k_{\text{exp}} [A] [B]$$

Expérimentalement on détermine un ordre unitaire par rapport à chacun des réactifs A et B et on calcule une constante de vitesse expérimentale $k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}$; macroscopiquement tout se passe comme si le complexe intermédiaire ne se formait pas.

II-5. CONCLUSION

Dans les conditions de notre étude, les réactions d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque sont des réactions d'ordre global égal à deux, chacun des réactifs entrant dans l'équation de vitesse avec un ordre partiel unitaire.



$$v = k_2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] \quad k_2 = 2,17 \cdot 10^3 e^{-\frac{10000}{RT}}$$

à 43°C $k_2 = 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$



$$v = k_4 [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] \quad k_4 = 1,78 \cdot 10^4 e^{-\frac{10000}{RT}}$$

à 43°C $k_4 = 20,61 \cdot 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$

Pour les cas étudiés, les valeurs des constantes de vitesse sont indépendantes des concentrations initiales en réactifs lorsque celles-ci sont inférieures à 1 mole.litre⁻¹ pour l'aldéhyde benzoïque et la cyclohexanone et inférieures à 0,3 mole.litre⁻¹ pour les acides benzoïque et perbenzoïque.

Dans un milieu réactionnel où les deux réactions étudiées peuvent être compétitives, il ne sera pas possible de favoriser la formation d' ϵ -caprolactone en jouant sur la température, les deux réactions ayant sensiblement la même énergie d'activation ($E \simeq 10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; ceci indique que le seul moyen d'action sera le rapport des concentrations en cyclohexanone et en aldéhyde benzoïque.

Pour une température donnée et un rapport $\frac{[C_6H_{10}O]}{[C_6H_5CHO]} = 1$, la

réaction entre l'acide perbenzoïque et la cyclohexanone sera tout de même prépondérante du fait de son facteur de fréquence plus élevé

$$\left(\frac{k_{o4}}{k_{o2}}\right) = \frac{1,78 \cdot 10^4}{2,17 \cdot 10^3} = 8,2).$$

Par conséquent, il semble possible d'orienter le processus vers la formation d' ϵ -caprolactone avec une bonne sélectivité en employant un excès de cyclohexanone et en opérant à des températures voisines de 50°C; dans ces conditions il n'y a pas lieu de prendre en considération la décomposition thermique de l'acide perbenzoïque.

Tableau XV

t = 43°C Solvant : orthodichlorobenzène

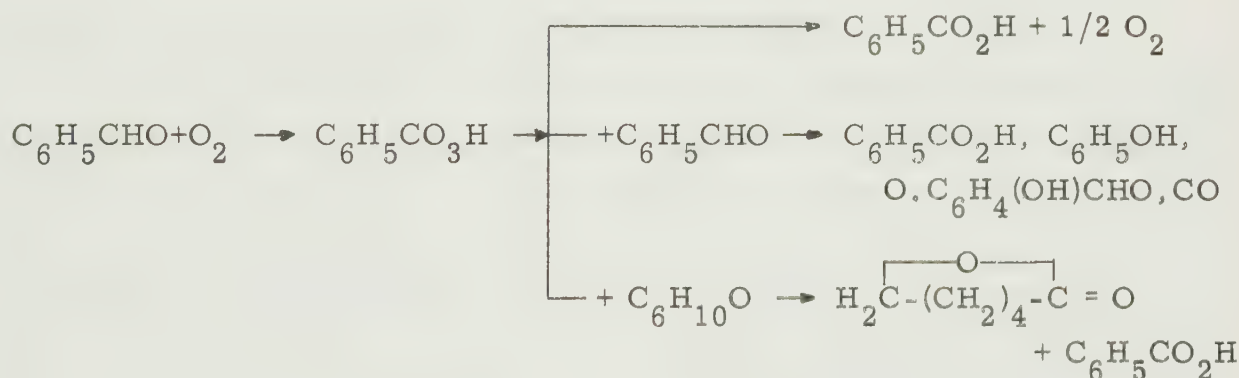
Réactions	k _i expérimental
$C_6H_5CHO + C_6H_5CO_3H \rightarrow 2 C_6H_5CO_2H$	$k_2 = 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1}$
$C_6H_{10}O + C_6H_5CO_3H \rightarrow C_6H_{10}O_2 + C_6H_5CO_2H$	$k_4 = 20,61 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1}$
$C_6H_5CO_3H \rightarrow C_6H_5CO_2H + 1/2 O_2$	$k_d = 6,6 \cdot 10^7 \text{ seconde}^{-1}$



CHAPITRE III
OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOÏQUE
PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE
EN SOLUTION DANS LA CYCLOHEXANONE
(Préparation in situ d'oxépanone-2)

III-1. GENERALITES

L'étude de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire en solution dans la cyclohexanone, suivant le schéma :



permettra l'exploitation des résultats obtenus par l'étude cinétique des réactions élémentaires et leur confrontation avec le phénomène global.

Au préalable, il y a lieu de vérifier qu'en présence de cyclohexanone, l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque répond au schéma réactionnel établi au chapitre premier (I-32.A) ; en effet, dans les conditions expérimentales utilisées, la cyclohexanone n'est pas comme l'orthodichlorobenzène tout à fait inerte vis à vis de l'oxygène (52).

Il sera ensuite possible de vérifier le bien fondé du schéma réactionnel global tel qu'il découle de l'étude des différentes réactions élémentaires qui le composent.

III-2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les manipulations sont effectuées à l'abri de la lumière à température et pression constantes dans le réacteur en verre "Pyrex" déjà utilisé. La réaction est suivie, au cours du temps, d'une part par la mesure du volume d'oxygène absorbé et d'autre part par le dosage par chromatographie en phase gazeuse des quantités de produits formés et de réactifs restants.

On opère à des températures allant de 30 à 60°C sous des pressions partielles d'oxygène de 1 à 15 bars; l'autoinitiation thermique est alors suffisante pour assurer une bonne vitesse d'oxydation.

En effet à 43°C, sous une pression de 1,20 bar, on a dans l'orthodichlorobenzène avec $[C_6H_5CHO] = 2 \text{ mole.litre}^{-1}$ et $[ADBN] = 0,100 \text{ mol.l}^{-1}$

$$V_i (ADBN) = 2 \times 0,7 \times k_d [ADBN] = 15.10^{-8} \text{ mole.litre}^{-1}.\text{seconde}^{-1}$$

$$V_i (\text{thermique}) = k_1 [RH] [O_2] = 25,7.10^{-8} \text{ mole.litre}^{-1}.\text{seconde}^{-1}$$

à ces vitesses d'initiation correspondent les vitesses d'oxydation :

$$V = 4,53.10^{-4} \text{ mole.litre}^{-1}.\text{seconde}^{-1}$$

$$V_{th} = 2,90.10^{-4} \text{ mole.litre}^{-1}.\text{seconde}^{-1}$$

Dans ces conditions on a vérifié que l'autoxydation thermique de la cyclohexanone était très faible : moins de 2 % d'avancement en huit heures

à 60°C en présence de 0,06 mole.litre⁻¹ d'ADBN; dans les mêmes conditions l'avancement de l'autoxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque en solution dans la cyclohexanone est supérieur à 50 %.

III-3. ETUDE DE LA REACTION EN CINETIQUE INITIALE

III-31. Résultats expérimentaux

Les mesures de vitesse d'oxydation ont été réalisées en se limitant à des taux d'avancement faibles; cependant la présence de cyclohexanone autorise des avancements de l'ordre de 10 %, aucun phénomène d'autoinhibition notable n'ayant été observé pour de tels avancements.

Les différents paramètres susceptibles de modifier la vitesse de réaction ont été étudiés successivement.

°Influence de la concentration en aldéhyde benzoïque

A pression d'oxygène constante, on fait varier la concentration en aldéhyde benzoïque. Afin de maintenir constante la concentration en cyclohexanone on opère en présence d'orthodichlorobenzène, dans tous les cas le rapport $\frac{[\text{cyclohexanone}]}{[\text{aldéhyde}]}$ est supérieur ou égal à 2.

La vitesse initiale varie linéairement en fonction de la puissance trois demi de la concentration en aldéhyde benzoïque (figure 9).

°Influence de la pression d'oxygène

A concentrations en aldéhyde benzoïque et cyclohexanone constantes on fait varier la pression d'oxygène entre 1 et 15 bars.

Tableau XVI

Oxydation de C_6H_5CHO en présence de cyclohexanone

Solvant : orthodichlorobenzène + cyclohexanone $[C_6H_{10}O] = 3,220 \text{ mole.litre}^{-1}$ $t = 48^\circ C$ $P = 1,25 \text{ bar}$

$[C_6H_5CHO] \text{ mole.litre}^{-1}$	$V_o \cdot 10^4 \text{ mole.litre}^{-1} \cdot \text{seconde}^{-1}$	$\frac{V_o}{[C_6H_5CHO]^{3/2}} \cdot 10^4$
0,330	0,10	0,527
0,660	0,39	0,727
0,992	0,43	0,437
1,320	0,76	0,437
1,635	1,01	0,483

Tableau XVII
Oxydation de C_6H_5CHO en présence de cyclohexanone

Solvant : orthodichlorobenzène + cyclohexanone $[C_6H_{10}O] = 3,220 \text{ mole.litre}^{-1}$
 $t = 49^\circ C$ $[C_6H_5CHO] = 1,635 \text{ mole.litre}^{-1}$

P_{O_2} bars	$V_o \cdot 10^4 \text{ mole.litre}^{-1} \cdot \text{seconde}^{-1}$	$\frac{V_o}{P_{O_2}^{1/2}} 10^4$
1,26	1,01	0,903
4	1,60	0,800
6,5	2,13	0,835
9	2,42	0,807
14,5	3,25	0,853

La vitesse initiale varie linéairement en fonction de la racine carrée de la pression d'oxygène (figure 10).

Influence de la température

Pour une concentration en aldéhyde benzoïque de $2,960 \text{ mole.litre}^{-1}$ et une concentration en cyclohexanone de $6,730 \text{ mole.litre}^{-1}$, on a fait varier la température de 30 à $60^\circ C$. En portant le logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient une droite dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation expérimentale de la réaction : (figure 11)

$$E_{\text{exp}} \approx 15,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

III-32. Interprétation des résultats, mécanisme

La vitesse initiale de la réaction varie linéairement avec la puissance trois demi de la concentration en aldéhyde benzoïque et la racine carrée de la pression d'oxygène. L'équation de vitesse qui régit l'autoxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire, en solution dans la cyclohexanone, est donc de la forme :

$$V_o = K [C_6H_5CHO]^{3/2} [P_{O_2}]^{1/2}$$

ou
$$V_o = K' [C_6H_5CHO]^{3/2} [O_2]^{1/2}$$

De l'équation précédente, il dérive que l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque en solution dans la cyclohexanone répond en cinétique initiale au schéma de réaction en chaînes par radicaux libres établi pour cette réaction en utilisant l'orthodichlorobenzène comme solvant (I-32.). On a donc

$$-\frac{d[O_2]}{dt} \approx k_p k_t^{-1/2} k_1^{1/2} [RH]^{3/2} [O_2]^{1/2}$$

En outre, que la réaction soit effectuée en solution dans la cyclohexanone ou dans l'orthodichlorobenzène, on trouve la même valeur pour l'énergie d'activation expérimentale ($E_{\text{exp}} \approx 15,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Les résultats du premier chapitre se trouvent ainsi confirmés.

Les résultats expérimentaux permettent le calcul du terme $k_p k_t^{-1/2} k_1^{1/2}$; à 48°C en prenant pour concentration en oxygène dissous $5.10^{-3} \text{ mole.litre}^{-1}$ sous une pression de un bar (partie expérimentale) on trouve :

$$k_p k_t^{-1/2} k_1^{1/2} = 7,07.10^{-4} \text{ mole}^{-1}.\text{litre}^{+1}.\text{seconde}^{-1}$$

Dans l'orthodichlorobenzène nous avons trouvé à la même température :

$$k_p k_t^{-1/2} k_1^{1/2} = 22,3 \cdot 10^{-4} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$$

Compte tenu des modifications apportées par la présence de cyclohexanone qui, en s'oxydant légèrement, peut occasionner une cooxydation de l'aldéhyde et de la cétone, et du fait que l'orthodichlorobenzène a souvent un effet accélérateur sur les réactions de ce type (52)(53)(54), l'accord entre les divers résultats expérimentaux est bon.

III-4. ETUDE DE LA REACTION EN CINETIQUE COURANTE

Afin de favoriser la formation d' ϵ -caprolactone par la réaction $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H} \longrightarrow \epsilon\text{-caprolactone} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ aux dépens de la réaction compétitive $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \longrightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, on opère en présence d'un excès de cyclohexanone; la cyclohexanone étant à la fois solvant et réactif.

L'avancement de la réaction, mesuré par rapport à l'aldéhyde benzolique, est dans tous les cas supérieur à 25 %; des avancements de 80 % ont été réalisés.

Une étude analytique des produits de la réaction a été effectuée dans différentes conditions opératoires. Des échantillons sont prélevés au cours des réactions et analysés en vue de connaître :

- la teneur en oxygène actif
- l'acidité du milieu
- les quantités d'aldéhyde et de cyclohexanone consommés
- la quantité d' ϵ -caprolactone formée.

La teneur en oxygène actif est déterminée par iodométrie alors que l'acidité est dosée directement par protométrie. L'analyse chromatographique

en phase gazeuse fournit les quantités d'aldéhyde et de cyclohexanone consommés et la quantité d' ϵ -caprolactone formée. La figure 12' donne un exemple de résultats ainsi obtenus.

III.41. Produits de la réaction - Sélectivité

Des réactions d'oxydation de la cyclohexanone et de l'aldéhyde benzoïque par l'acide perbenzoïque, la première est la plus rapide; de plus, on opère en présence d'un excès de cyclohexanone, dans ces conditions l'acide perbenzoïque formé in situ réagit principalement avec la cyclohexanone. On constate alors que la réaction d'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire n'est que faiblement inhibée.

La formation de l'inhibiteur (phénol et aldéhyde salicylique) est donc bien consécutive à la réaction $C_6H_5CHO + O_2 \rightarrow C_6H_5CO_3H$ et se produit suivant la réaction : $C_6H_5CHO + C_6H_5CO_3H \rightarrow$ Inhibiteur, résultat précédemment établi (chapitres I et II). Ce résultat est confirmé par une observation supplémentaire : dans les produits d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en solution dans la cyclohexanone, il n'a été détecté ni phénol ni aldéhyde salicylique; et cependant, la vitesse d'absorption d'oxygène diminue anormalement lorsque l'avancement de la réaction calculé par rapport à l'aldéhyde benzoïque excède 30 %.

Nous avons vérifié que la diminution de la vitesse d'oxydation n'était pas due à une baisse de pression partielle d'oxygène, baisse pouvant être occasionnée par le dégagement d'oxyde de carbone mis en évidence précédemment (I-31) ou par un enrichissement de la phase gazeuse en azote dont l'oxygène utilisé contient des traces.

En remplaçant une partie du solvant (orthodichlorobenzène) par de l' ϵ -caprolactone nous avons établi que la lactone n'est pas responsable du ralentissement observé (figure 14).

Tableau XVIII

Oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque dans la cyclohexanone
(figure 13)

$t = 59^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{O}_2} = 1,25 \text{ bar}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]_0 = 2,960 \text{ mol.l}^{-1}$ $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] = 6,730 \text{ mol.l}^{-1}$

temps	3 h 30	5 h	10 h	15 h
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]$	$1,475^*$	1,360	1,040	0,890
avancement	48	54	65	70
$\frac{V}{m} \cdot 10^5$ $\text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	4,9	2,42		

Vitesse initiale d'oxydation : $49 \cdot 10^{-5} \text{ mole.litre}^{-1} \cdot \text{seconde}^{-1}$

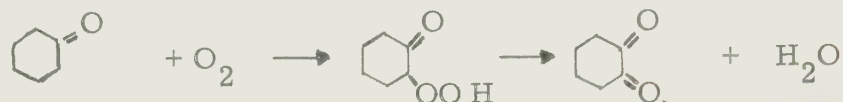
* Pour $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}]_0 = 1,475 \text{ mole.litre}^{-1}$ on a dans la cyclohexanone :
 $V_0 = 17 \cdot 10^{-5} \text{ mole.litre}^{-1} \cdot \text{seconde}^{-1}$

Si on maintient une concentration à peu près stationnaire en aldéhyde benzoïque, on constate que la diminution de vitesse d'absorption d'oxygène au cours du temps est beaucoup moins importante (figure 15).

Les dosages iodométriques ont permis de mettre en évidence au cours de la réaction, la formation d'un composé peroxydique dont la variation de concentration en fonction du temps est à peu près linéaire et n'est pas affectée par l'apport d'aldéhyde benzoïque (figure 15). Il ne semble pas que ce composé peroxydique soit de l'acide perbenzoïque, celui-ci étant théoriquement entièrement consommé par la réaction de Bayer et Villiger. L'analyse chromatographique en phase gazeuse révèle qu'un produit (x) est présent en plus de ceux normalement attendus : aldéhyde benzoïque, cyclohexanone, ϵ -caprolactone et acide benzoïque.

Ce sous-produit (x) a été identifié, il s'agit de cyclohexanedione-1,2.

La formation de cyclohexanedione-1,2 au cours de l'oxydation de la cyclohexanone par l'oxygène moléculaire a été clairement établie (55). le produit primaire de cette réaction est un cétohydroperoxyde dont la décomposition conduit, entre autres, à la cyclohexanedione 1,2.



Dans nos conditions expérimentales, l'oxydation de la cyclohexanone par l'oxygène moléculaire n'est donc pas tout à fait négligeable; elle demeure cependant peu importante, car seules de faibles concentrations en cyclohexanedione 1,2 ont été mises en évidence (2 à 3 % de la cyclohexanone consommée).

On est alors conduit à considérer que le composé peroxydique présent dans le milieu réactionnel est principalement l' α hydroperoxyde de cyclohexanone, sa concentration maximum représente environ 1 à 2 % de la cyclohexanone transformée.

De l'étude des produits de la réaction d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque en solution dans la cyclohexanone, il ressort également que la quasi totalité de l'oxygène absorbé se retrouve sous forme d'acide benzoïque, d'oxygène actif et d' ϵ -caprolactone (tableau XIX) (figure 16).

La sélectivité pour la formation d' ϵ -caprolactone peut être exprimée par rapport à l'oxygène absorbé ou par rapport à la cyclohexanone consommée :

$$S_{\text{O}_2} = \frac{\epsilon\text{-caprolactone}}{\text{O}_2 \text{ absorbé}} \times 100 \quad \text{et} \quad S_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}} = \frac{\epsilon\text{-caprolactone}}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O consommée}} \times 100$$

Les valeurs calculées à partir des résultats expérimentaux sont élevées (tableau XIX) et se situent en moyenne autour de 90 %.

Tableau XIX

Oxydation de l'aldéhyde benzoïque en solution dans la cyclohexanone

Solvant : cyclohexanone

Pression : 1,25 bar

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t°C	33	35	46	53	57	58	59	35	52	45
$[C_6H_5CHO]_0$	3,300	3,300	3,300	3,300	3,300	3,300	2,960	2,020	2,020	1,960
$[C_6H_{10}O]_0$	6,440	6,440	6,440	6,440	6,440	6,440	6,730	7,750	7,750	7,670
O ₂ absorbé	1,590	0,795	1,110	2,400	1,320	1,240	2,116	0,558	0,879	0,760
Avancement %	53	26	39	78	44	39	66	28	42	40
[ϵ -caprolactone]	1,280	0,725	1,010	1,600	1,182	1,120	1,900	0,505	0,752	0,692
$[C_6H_5CO_2H]$	1,740	0,874	1,300	2,569	1,450	1,300	2,170	0,576	0,850	0,785
$\frac{[\epsilon\text{-caprolactone}]}{O_2 \text{ absorbé}} \cdot 100$	81	90	91	67	89	90	90	90	85	91
$\frac{[\epsilon\text{-caprolactone}]}{(C_6H_{10}O \text{ cons.})} \cdot 100$	-	-	87	-	85	88	92	90	91	88
$\frac{[\epsilon\text{-caprolactone}]}{(C_6H_5CHO \text{ cons.})} \cdot 100$	74	83	78	62	82	86	88	88	89	88
Bilan O ₂	1,539	0,813	1,176	2,175	1,336	1,230	2,185	0,558	0,831	0,769

- Les concentrations sont exprimées en mole.litre⁻¹

- L'avancement de la réaction est calculé par rapport à l'aldéhyde benzoïque

- Bilan O₂ = [O₂ actif] + [ϵ -caprolactone]/2 + [C₆H₅CO₂H]/2

- L'essai n° 10 a été réalisé sous une pression d'oxygène de 8,5 bars.

Du fait de l'augmentation du rapport $\frac{[C_6H_{10}O]}{[C_6H_5CHO]}$ avec l'avancement de la réaction, la sélectivité pour la formation d' ϵ -caprolactone devrait être croissante en fonction du temps; expérimentalement on constate que celle-ci ne varie pas de façon notable.

Les réactions d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque ayant à peu près la même énergie d'activation, la sélectivité ne doit pas être sensible aux variations de température sur l'intervalle considéré; c'est ce qui est observé expérimentalement (tableau XIX, essais n° 3 et 6 ou 8 et 9).

L'étude des réactions élémentaires nous a appris que seule la vitesse de la réaction d'initiation de l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque est fonction de la pression d'oxygène (on a en effet : V_i (thermique) = $k_1 [RH] [O_2]$).

La pression d'oxygène n'ayant pas d'action sur les sélectivités en les divers produits, il faut s'attendre à ne pas avoir de variation de la sélectivité pour la formation d' ϵ -caprolactone avec la pression d'oxygène, c'est effectivement ce que nous avons constaté (tableau XIX, essai n° 10).

L' ϵ -caprolactone a été isolée des produits de la réaction par distillation; son spectre infra-rouge a été comparé à celui d'un échantillon de référence.

III-42. Schéma réactionnel

La formation d'inhibiteur par la réaction de l'acide perbenzoïque sur l'aldéhyde benzoïque (I-41 et II-31) n'est pas suffisante pour expliquer le ralentissement de la réaction observé expérimentalement et de plus l' ϵ -caprolactone ne doit pas être incriminée dans ce phénomène.

Pour rendre compte des faits expérimentaux, il est possible d'envisager la formation d'autres produits secondaires inhibant l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque. De tels produits peuvent prendre naissance lors de la réaction entre la cyclohexanone et l'acide perbenzoïque ou lors d'une réaction consécutive.

On peut également penser que le complexe intermédiaire de la réaction de Bayer et Villiger entre la cyclohexanone et l'acide perbenzoïque, dont

une formulation possible est , est susceptible d'inhiber l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire; toutefois c'est la première hypothèse qui a été retenue.

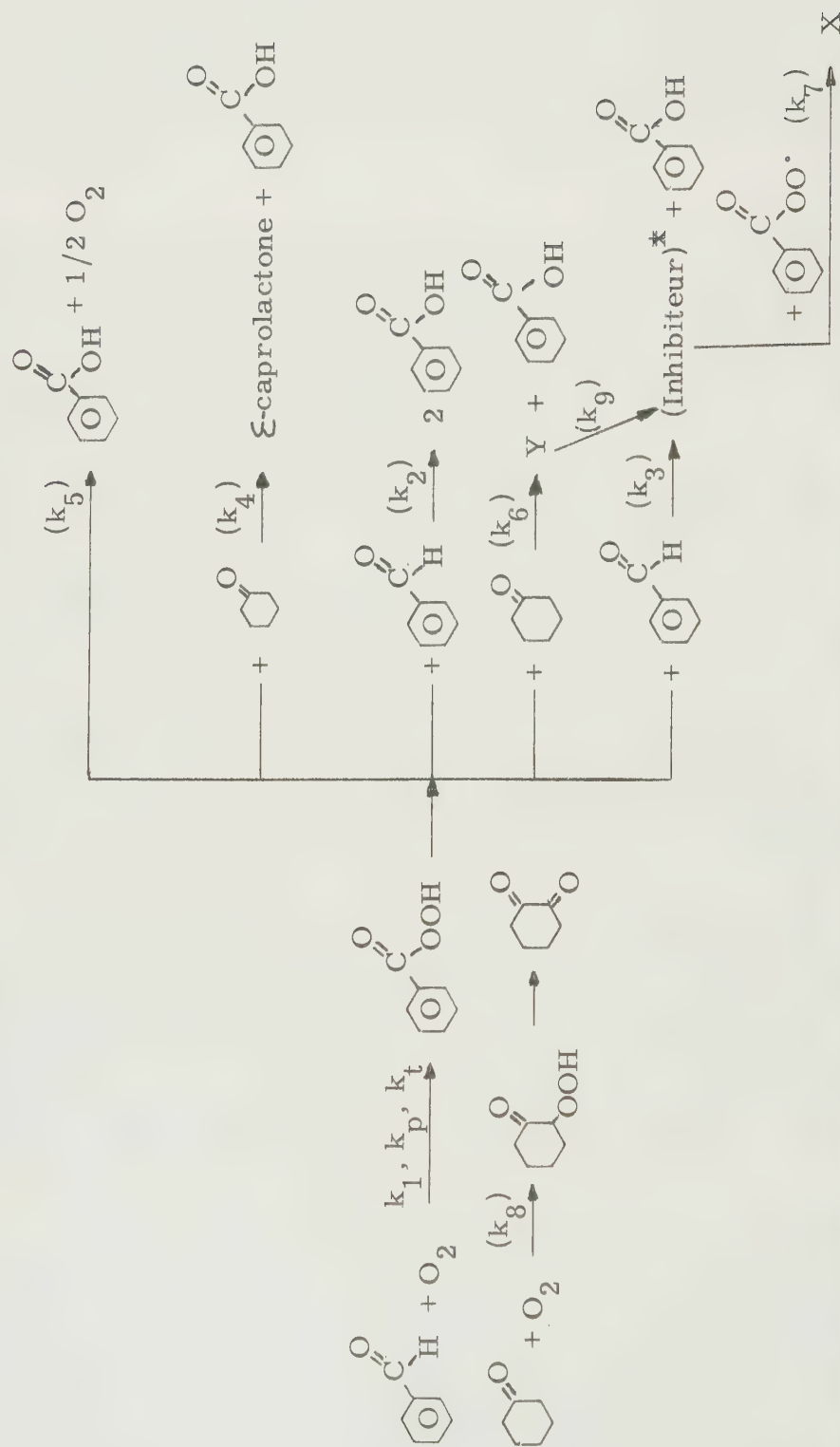
Compte tenu de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus par l'étude des réactions élémentaires constituant les différentes étapes de l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire en solution dans la cyclohexanone, et en considérant comme négligeable la cooxydation aldéhyde-cétone, on peut envisager le schéma réactionnel global suivant (cf. page 70).

Ce schéma peut être représenté par un ensemble d'équations différentielles (annexe 2) dont l'intégration effectuée sur ordinateur donne, en fonction du temps, les concentrations des réactifs et des produits de la réaction ainsi que la quantité d'oxygène absorbé. Les résultats expérimentaux peuvent ainsi être comparés à des résultats théoriques (figure 17 et tableau XX).

III-5. CONCLUSION

L'étude de l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire en solution dans la cyclohexanone a permis d'en préciser

Oxydation de l'aldéhyde benzoïque en solution dans la cyclohexanone



* Comme précédemment (I-43) le vocable "inhibiteur" englobe tous les produits présents dans le milieu susceptibles d'inhiber l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque.

le mécanisme établi au premier chapitre du présent travail, particulièrement en ce qui concerne l'initiation et l'autoinhibition de la réaction.

L'emploi de la cyclohexanone en tant que solvant et réactif a permis l'obtention d' ϵ -caprolactone par action de l'acide perbenzoïque sur la cyclohexanone avec une sélectivité de l'ordre de 90 %, en accord avec nos résultats expérimentaux antérieurs.

La vérification du schéma réactionnel global, proposé sur la base des connaissances acquises pour l'étude des réactions élémentaires, a été effectuée en intégrant sur ordinateur le système d'équations différentielles représentant ce schéma. Les valeurs des différentes constantes utilisées pour ce calcul ont été comparées aux valeurs des constantes de vitesse déterminées expérimentalement (tableau XX).

Cependant il y a lieu de ne pas oublier que ce schéma réactionnel, extrapolé à partir de données cinétiques principalement obtenues par des études de cinétiques initiales et bien que tenant compte de la plupart des possibilités de réactions entre les réactifs et les produits, ne prend pas en considération les modifications de propriétés tant chimiques que physiques du milieu réactionnel; modifications dont l'influence sur le déroulement de la réaction n'est certainement pas nulle. De ce fait, le schéma réactionnel proposé n'est qu'une première approche du schéma réactionnel réel et ne saurait être autre chose qu'un moyen commode pour la représentation de la réaction en accord avec nos résultats expérimentaux.

Tableau XX

Oxydation thermique de l'aldéhyde benzoin en solution dans la cyclohexanone

t = 59°C PO₂ = 1,20 bar

Réactions	k _i expérimental mol ⁻¹ .l ⁺¹ .s ⁻¹	k _i calculé sur ordinateur mol ⁻¹ .l ⁺¹ .s ⁻¹
$C_6H_5CHO + O_2 \rightarrow C_6H_5CO' + HO_2'$	$k_1^* = 2,25.10^{-4}$	$k_1 = 2,25.10^{-4}$
$C_6H_5CO' + C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5CO_3H$	$k_p^* = 4,50.10^{+3}$	$k_p = 1,43.10^{+3}$
$2 C_6H_5CO' \rightarrow$ produits inactifs	$k_t = 2.10^{+8}$	$k_t = 2.10^{+8}$
$C_6H_5CO_3' +$ Inhibiteur $\rightarrow$ X	$k_7 =$	$k_7 = 2.10^{+8}$
$C_6H_5CO_3H \rightarrow C_6H_5CO_2H$	$k_5^* = 7,95.10^{-6}$	$k_5 = 7,95.10^{-6}$
$C_6H_5CHO + C_6H_5CO_3H \rightarrow 2 C_6H_5CO_2H$	$k_2 = 6,24.10^{-4}$	$k_2 = 6,24.10^{-4}$
$C_6H_5CHO + C_6H_5CO_3H \rightarrow$ Inhibiteur	$k_3 =$	$k_3 = 6,93.10^{-5}$
$C_6H_5CO_3H + C_6H_{10}O \rightarrow C_6H_{10}O_2 + C_6H_5CO_2H$	$k_4 = 4,95.10^{-3}$	$k_4 = 4,95.10^{-3}$
$C_6H_5CO_3H + C_6H_{10}O \rightarrow Y + C_6H_5CO_2H$	$k_6 =$	$k_6 = 2,47.10^{-4}$
$Y \rightarrow$ Inhibiteur	$k_9 =$	$k_9 = 6.10^{-6}$
$C_6H_{10}O + O_2 \rightarrow$ Hydroperoxyde	$k_8 = 1.10^{-6}$ $(k_p k_t^{-1/2} k_1^{-1/2}) = 1,38.10^{-3}$	$k_8 = 1.10^{-6}$ $(k_p k_t^{-1/2} k_1^{-1/2}) = 1,52.10^{-3}$

* Solvant : orthodichlorobenzène

CONCLUSION

L'étude en cinétique initiale de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire, en présence d'azodiisobutyronitrile, a permis d'établir que la réaction s'effectue selon un mécanisme radicalaire à chaînes cinétiques longues, la vitesse de la réaction étant donnée par l'expression :

$$V_p = k_p k_t^{-1/2} k_1^{1/2} [C_6H_5CHO] (k_1 [C_6H_5CHO] [O_2] + 1,4 k_d [ADBN])^{1/2}$$

En absence de générateur de radicaux libres, c'est-à-dire dans le cas de la réaction autoinitiée thermiquement, la vitesse d'initiation est donnée par l'expression :

$$V_i \text{ (thermique)} = k_1 [C_6H_5CHO] [O_2]$$

La vitesse d'oxydation thermique est alors égale à :

$$V_{th} = k_p k_t^{-1/2} k_1^{1/2} [C_6H_5CHO]^{3/2} [O_2]^{1/2}$$

Le mécanisme de l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque ainsi établi, a été vérifié lors de l'étude de l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque en solution dans la cyclohexanone.

Les valeurs des constantes de vitesse et des énergies d'activation pour les étapes d'initiation et de propagation, ainsi que la valeur de l'oxydabilité de l'aldéhyde benzoïque, ont été calculées. La comparaison de ces

valeurs avec celles des paramètres cinétiques de substances dont l'oxydation par l'oxygène moléculaire, en phase liquide, est parfaitement connue, met en évidence la grande réactivité de l'aldéhyde benzoïque vis à vis de l'oxygène. (à 60°C $k_p k_t^{-1/2} = 0,310 \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{litre}^{+1/2} \cdot \text{seconde}^{-1/2}$ pour l'aldéhyde benzoïque et $k_p k_t^{-1/2} = 4,86 \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1/2} \cdot \text{litre}^{+1/2} \cdot \text{seconde}^{-1/2}$ pour le cyclohexène).

La décomposition thermique de l'acide perbenzoïque, produit primaire de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, a fait l'objet d'une étude cinétique. L'acide perbenzoïque se décompose thermiquement suivant une réaction du premier ordre par rapport au peracide nécessitant une énergie d'activation apparente de $24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les produits de décomposition sont principalement l'acide benzoïque et l'oxygène; ils prennent naissance suivant un mécanisme par transfert électronique circulaire. Du fait du caractère essentiellement non radicalaire de la réaction de décomposition thermique de l'acide perbenzoïque et de sa lenteur devant l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, il n'y a pas lieu de tenir compte des possibilités d'autocatalyse par ce peracide.

Le phénomène d'inhibition observé au cours des réactions d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire a été élucidé, et la formation de composés inhibant l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque a été clairement mise en évidence; ces composés ont été assimilés à un inhibiteur "fictif".

Compte tenu de l'absence d'autocatalyse et de la présence d'un inhibiteur, l'équation de vitesse en cinétique courante pour l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque est la suivante :

$$V_p = k_p [C_6H_5CHO] \left\{ \frac{(k_7^2 [Inh]^2 + 4 k_1 k_t [C_6H_5CHO][O_2])^{1/2} - k_7 [Inh]}{2 k_t} \right\}$$

Un calcul effectué sur ordinateur a permis la simulation mathématique de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et l'étude théorique de la répartition des produits de la réaction; l'accord entre les résultats de ce calcul et les résultats expérimentaux est bon.

Au cours de l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire, l'acide perbenzoïque formé réagit avec l'aldéhyde restant. Cette réaction et l'oxydation de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque ont fait l'objet d'études distinctes.

Les réactions d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque et de la cyclohexanone par l'acide perbenzoïque sont du second ordre, chacun des réactifs intervenant dans l'équation de vitesse avec un ordre partiel unitaire; les réactions nécessitent une énergie d'activation apparente de $10 \text{ kcal. mol}^{-1}$, le rapport de leur constante de vitesse est voisin de dix en faveur de la cyclohexanone et elles ne sont pas particulièrement sensibles à la présence d'acide benzoïque.

La préparation d' ϵ -caprolactone (oxépanone-2) par "captation" de l'acide perbenzoïque par la cyclohexanone a été étudiée. Dans les conditions de notre étude, l'expérience a montré que l'autoxydation thermique de la cyclohexanone était négligeable; la cooxydation aldéhyde-cétone peut donc ne pas être prise en considération.

La sélectivité pour la formation d' ϵ -caprolactone est, dans tous les cas étudiés, voisine de 90 %, tant par rapport à la cyclohexanone consommée que par rapport à l'oxygène absorbé.

La sélectivité ne varie pas de façon sensible au cours de la réaction ni lorsque la température passe de 30 à 60°C, de plus elle est indépendante de la pression d'oxygène.

Le schéma réactionnel global tel qu'il découle de l'étude des réactions élémentaires et les résultats expérimentaux ont permis l'élaboration d'un schéma conventionnel représentatif des phénomènes à l'échelle macroscopique pour la réaction de formation d' ϵ -caprolactone par "captation" de l'acide perbenzoïque par la cyclohexanone.

La vérification du bien fondé des diverses hypothèses a été effectuée en intégrant sur ordinateur le système d'équations différentielles correspondant au schéma réactionnel envisagé. La simulation mathématique de la réaction a ainsi complété de façon fructueuse une étude expérimentale devenue fort complexe du fait des nombreuses possibilités réactionnelles.

En conclusion, nous avons pu, moyennant quelques approximations, accéder au schéma réactionnel global d'un processus présentant un intérêt pratique par l'étude fondamentale des réactions élémentaires qui le composent.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - APPAREILLAGE

Dans le cas de pressions partielles d'oxygène voisines de 1 bar, nous avons utilisé un appareil d'oxydation (56) composé d'un réacteur en verre pyrex à double paroi relié à un manomètre différentiel à mercure et à une burette étalonnée contenant l'oxygène.

Le réacteur et la burette sont maintenus à température constante par circulation d'un liquide thermostatique.

Un barreau magnétique assure une agitation efficace dans le réacteur (vitesses de rotation 600 à 1 000 t/mn). L'oxygène consommé est remplacé dans la burette par introduction d'un volume égal de phtalate de butyle, de manière à opérer à pression constante.

Dans le cas des fortes pressions partielles d'oxygène (1 à 15 bars) nous avons employé un vase à réaction en verre pyrex placé dans un grignard en acier inoxydable à double paroi. L'ensemble grignard et vase à réaction est équipé d'un manomètre à lame d'acier, d'un thermocouple fer-constantan relié à un millivoltmètre, d'une arrivée d'oxygène, d'une sortie de gaz et d'une vanne permettant le prélèvement d'échantillons au cours de la réaction; le réacteur est maintenu à température constante par circulation d'un liquide thermostatique. On opère à pression constante en remplaçant l'oxygène consommé par une quantité égale d'oxygène en provenance d'un réservoir étalonné.

Une agitation efficace est assurée dans le réacteur par un barreau magnétique.

Ces deux appareillages permettent de mesurer la quantité d'oxygène absorbé en fonction du temps.

2 - MATIERES PREMIERES

2-1. Produits commerciaux

- L'orthodichlorobenzène (produit Merck) après avoir été lavé avec une solution de soude puis à l'eau distillée jusqu'à neutralité, est séché sur sulfate de sodium; il est ensuite distillé sous pression réduite.

$E_{b_{15}} = 64^{\circ}\text{C}$ $n_D^{20} = 1,5485$.

- L'azodiisobutyronitrile (produit Fluka) est recristallisé dans l'éther. $F = 105-106^{\circ}\text{C}$.

- L'anhydride propionique (produit Fluka) est distillé sous pression réduite sous atmosphère d'azote. $E_{b_{12}} = 61^{\circ}\text{C}$ $n_D^{20} = 1,0110$.

- Les solutions méthanoliques d'hydroxyde de triméthyl benzyl ammonium sont préparées par dilution d'une solution commerciale à 40 % poids dans le méthanol (produit Touzart et Matignon).

- L'aldéhyde benzoïque (produit Eastman-Kodak) est distillé sous pression réduite sous atmosphère d'azote. $E_{b_{15}} = 65^{\circ}\text{C}$ $n_D^{20} = 1,5463$.

- La cyclohexanone (produit Eastman-Kodak) est distillée sous pression réduite sous atmosphère d'azote. $E_{b_{23}} = 58^{\circ}\text{C}$ $n_D^{19} = 1,4522$.

- L' ϵ -caprolactone utilisé comme référence est un produit des laboratoires K. et K. $E_{b_{14}} = 98^{\circ}\text{C}$ $n_D^{22} = 1,4611$.

2.2. Produits préparés au laboratoire

A. Acide perbenzoïque

La synthèse de l'acide perbenzoïque est effectuée suivant le mode opératoire rapporté par A. Kergomard et J. Bigou (44); l'orthodichlorobenzène est utilisé comme solvant. Les solutions d'acide perbenzoïque ainsi obtenues contiennent également de l'acide benzoïque et du peroxyde de benzoyle, ces composés ayant été identifiés par spectrographie infra-rouge.

Composé	Fréquences en cm^{-1}				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$	880	1030		1725	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$		1025	1175	1455	1695
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	995			1760	1785

Le dosage de ces trois produits peut être effectué de la façon suivante :

1°/ On dose l'oxygène actif total par iodométrie (58).

2°/ Sachant que l'aldéhyde benzoïque réagit avec l'acide perbenzoïque et ne réagit pas avec le peroxyde de benzoyle, ce que nous avons vérifié, on peut, après oxydation d'un large excès d'aldéhyde benzoïque par l'acide perbenzoïque sous atmosphère d'azote, doser l'oxygène actif résiduel, qui représente alors l'oxygène actif présent sous forme de peroxyde de benzoyle.

$$[\text{oxygène actif résiduel}] = [\text{peroxyde de benzoyle}]$$

$$[\text{O}_2 \text{ actif total}] - [\text{O}_2 \text{ actif résiduel}] = [\text{acide perbenzoïque}]$$

3°/ Un dosage alcalimétrique effectué avec une solution alcoolique de soude comme agent de titrage permet la détermination de l'acidité totale du milieu.

$$\text{acidité totale} = [\text{acide perbenzoïque}] + [\text{acide benzoïque}]$$

La teneur en acide benzoïque de ces solutions peut être diminuée par neutralisation de celui-ci avec une solution de bicarbonate de sodium, car l'acide benzoïque est un acide plus fort que l'acide perbenzoïque (5).

Du fait de leur composition complexe, les solutions d'acide perbenzoïque sont difficilement reproductibles d'une synthèse à l'autre; nous nous sommes efforcé, dans la mesure du possible, d'étudier avec une solution "mère" un point précis de la cinétique des réactions dans lesquelles l'acide perbenzoïque entre en jeu.

B. Formiate de phényle

La synthèse du formiate de phényle a été effectuée de deux façons différentes :

- par action de l'acide formique sur le chlorosulfinate de phényle (57)
- par action de l'acide formique sur le métaborate de phényle.

Dans les deux cas on obtient un mélange de phénol et de formiate de phényle $E_{b_{18}} = 80^{\circ}\text{C}$. Le formiate de phényle est obtenu à partir de ce mélange par chromatographie préparative (appareil Autoprep, colonne 30 % silicone nitrile, longueur 3 m, température 145°C). Le formiate de phényle ainsi préparé contient moins de 0,5 % de phénol.

Les spectres d'absorption infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire du formiate de phényle ont été réalisés.

3. CARACTERISATION ET DOSAGE DES PRODUITS

- L'oxygène actif est dosé par iodométrie (58).

- L'acide benzoïque est dosé par protométrie, l'agent de titrage utilisé est une solution méthanolique d'hydroxyde de triméthyl benzyl ammonium (Tritton B).

- L'aldéhyde benzoïque, la cyclohexanone, l' ϵ -caprolactone, l'aldéhyde salicylique, le phénol et la cyclohexanedione-1,2, sont séparés et dosés par chromatographie en phase gazeuse.

Appareil : Aérograph A 90 P

Colonne : longueur : 2 m - diamètre intérieur : 4 mm

support : firebrick lavé à l'acide (45/60 mesh)

phase stationnaire : Carbowax 20 M 10 g p. 100 g de support

Gaz vecteur : hydrogène - débit : 4 l à l'heure

Température : 120 à 180° C selon les produits que l'on veut doser

Volume de l'échantillon injecté : 1 μ l pour l'analyse quantitative

10 μ l pour l'analyse qualitative

Pour l'analyse quantitative, nous avons employé la méthode de l'étalonnage interne avec le monochlorobenzène comme étalon.

- Le phénol et l'aldéhyde salicylique sont également caractérisés par chromatographie sur plaque :

support : silicagel

solvant : 95 % benzène - 5 % méthanol

révélation à l'iode.

- La cyclohexanedione 1,2 est aussi identifiée par préparation in situ de la cyclohexanedionedioxime (59) et réaction avec un sel de nickel.

— L'oxyde de carbone est identifié avec un analyseur Dräger, par passage sur un support imprégné de chlorure de palladium (60).

4. DISTILLATION DE L' ϵ -CAPROLACTONE

Après avoir oxydé par l'oxygène moléculaire un mélange contenant 20 % d'aldéhyde benzoïque et 80 % de cyclohexanone, la solution contenant les produits de la réaction et les réactifs non oxydés est distillée.

La distillation est effectuée sous pression réduite en atmosphère d'azote.

Dans une première distillation, on distille l'aldéhyde benzoïque et la cyclohexanone. Le mélange contenu dans le ballon de distillation est ensuite mis en solution dans le chloroforme et non pas dans l'éther comme le préconise Friess (49), ceci afin d'éviter une émulsion possible entre l'eau et l'éther lors de la neutralisation de l'acide benzoïque contenu dans le mélange, par une solution de carbonate de sodium. Après neutralisation, lavage et séchage, la phase organique est distillée. On collecte une fraction distillant à 118°C sous une pression de 19 mm de mercure. Le spectre infra-rouge de cette fraction est comparé au spectre infra-rouge d' ϵ -caprolactone pure (produit K. et K.); les deux spectres sont parfaitement identiques; la fraction recueillie est donc bien de l' ϵ -caprolactone.

6. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE DISSOUS

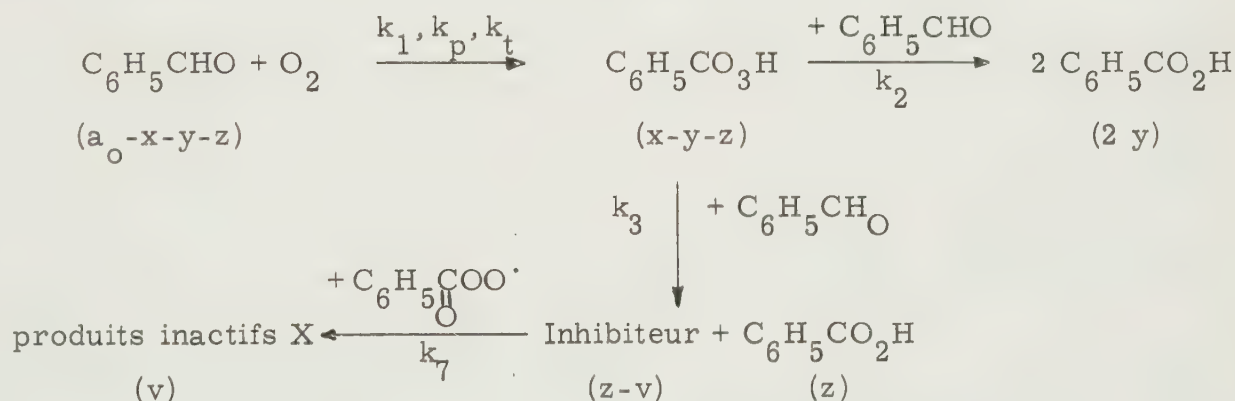
On utilise à cette fin l'appareil d'oxydation. On mesure l'oxygène absorbé par un volume v de liquide préalablement dégazé. A 20°C, sous une pression de un bar, on trouve :

- dans l'orthodichlorobenzène : $[O_2] = 6,10 \cdot 10^{-3} \text{ mole.litre}^{-1}$
- dans la cyclohexanone : $[O_2] = 4,43 \cdot 10^{-3} \text{ mole.litre}^{-1}$
- dans un mélange contenant 70 % volume de cyclohexanone
et 30 % volume de benzaldéhyde : $[O_2] = 4,92 \cdot 10^{-3} \text{ mole.litre}^{-1}$.

ANNEXE

Les calculs sur ordinateur sont effectués à l'Institut Français du Pétrole; leur but est de permettre la vérification des schémas réactionnels expérimentaux, proposés pour les réactions d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire en solution dans l'orthodichlorobenzène, puis dans la cyclohexanone.

1. Oxydation de l'aldéhyde benzoïque en solution dans l'orthodichlorobenzène



$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = (a_0 - x - y - z)$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] = (x - y - z)$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] = (2 y + z)$$

$$[\text{Inh}] = (z - v)$$

$$[\text{X}] = v$$

$$\begin{aligned}
 - \frac{d [C_6H_5CHO]}{dt} &= - \frac{d (a_o - x - y - z)}{dt} = k_1 (O_2) (a_o - x - y - z) \\
 &+ k_p (a_o - x - y - z) \left\{ \frac{[k_7^2 (z-v)^2 + 4 (O_2) k_1 k_t (a_o - x - y - z)]^{1/2} - k_7 (z-v)}{2 k_t} \right\} \\
 &+ k_2 (x-y-z) (a_o - x - y - z) + k_3 (x-y-z) (a_o - x - y - z)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d [C_6H_5CO_3H]}{dt} &= \frac{d (x-y-z)}{dt} = k_1 (O_2) (a_o - x - y - z) \\
 &+ k_p (a_o - x - y - z) \left\{ \frac{[k_7^2 (z-v)^2 + 4 (O_2) k_1 k_t (a_o - x - y - z)]^{1/2} - k_7 (z-v)}{2 k_t} \right\} \\
 &- k_2 (x-y-z) (a_o - x - y - z) - k_3 (x-y-z) (a_o - x - y - z)
 \end{aligned}$$

$$\frac{dy}{dt} = 2 k_2 (x-y-z) (a_o - x - y - z)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_3 (x-y-z) (a_o - x - y - z)$$

$$\frac{d [C_6H_5CO_2H]}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}$$

$$\frac{d [Inh]}{dt} = \frac{d(z-v)}{dt} = k_3 (x-y-z) (a_o - x - y - z) - k_7 (z-v) \left\{ \frac{[k_7^2 (z-v)^2 + 4 (O_2) k_1 k_t (a_o - x - y - z)]^{1/2} - k_7 (z-v)}{2 k_t} \right\}$$

$$\frac{d [X]}{dt} = \frac{dv}{dt} = k_7 (z-v) \left\{ \frac{[k_7^2 (z-v)^2 + 4 (O_2) k_1 k_t (a_o - x - y - z)]^{1/2} - k_7 (z-v)}{2 k_t} \right\}$$

$$- \frac{d [O_2]}{dt} = k_1 (O_2) (a_o - x - y - z) + k_p (a_o - x - y - z) \left\{ \frac{[k_7^2 (z-v)^2 + 4 (O_2) k_1 k_t (a_o - x - y - z)]^{1/2} - k_7 (z-v)}{2 k_t} \right\}$$

Dans les équations, le terme (O_2) représente la concentration stationnaire en oxygène dissous dans la phase liquide; à 43°C et pour une pression partielle d'oxygène de 1,20 bar on a pris dans l'orthodichlorobenzène $[O_2] = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ mole.litre}^{-1}$.

Le système d'équations différentielles représentant l'oxydation thermique de l'aldéhyde benzoïque par l'oxygène moléculaire, en solution dans l'orthodichlorobenzène, a été intégré en prenant pour les différents paramètres les valeurs suivantes :

$$P = 1,25 \text{ bar} \quad t = 43^\circ\text{C}$$

$$a_o = 0,640 \text{ mole.litre}^{-1} \quad (z-v)_o = 8 \cdot 10^{-5} \text{ m.l}^{-1} \quad (O_2) = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ m.l}^{-1}$$

$$x = y = v = 0$$

$$k_1 = 2,38 \cdot 10^{-5} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{litre}^{+1} \cdot \text{seconde}^{-1}$$

$$k_p = 4,17 \cdot 10^{+3} \quad -$$

$$k_t = 2,1 \cdot 10^{+8} \quad -$$

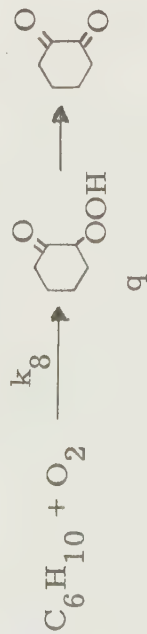
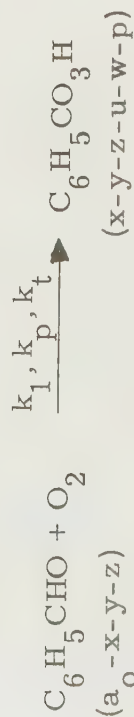
$$k_2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \quad -$$

$$k_3 = 2 \cdot 10^{-5} \quad -$$

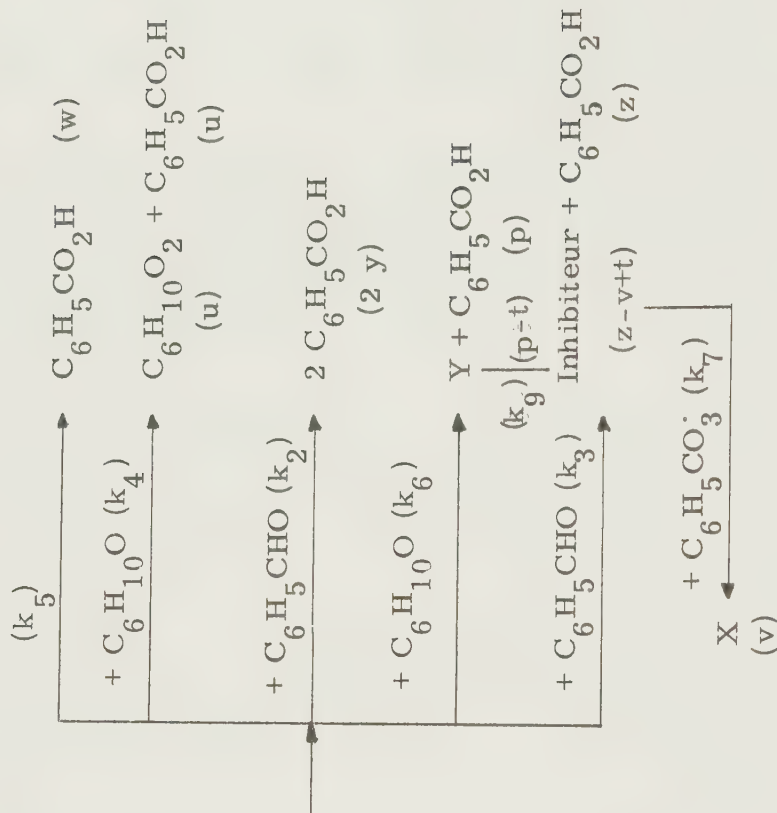
$$k_7 = 2 \cdot 10^{+4} \quad -$$

Les résultats de ce calcul sont représentés sur la figure (7).

Oxydation de l'aldéhyde benzoïque en solution dans la cyclohexanone



$$\begin{aligned} [\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] &= (a_o - x - y - z) \\ [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] &= (x - y - z - u - w - p) \\ [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] &= (C_o - u - p - q) \\ [\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}] &= (2y + z + u + p + w) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} [\text{Inh}] &= (z - v + t) \\ [\text{X}] &= v \\ [\text{Y}] &= (p - t) \\ [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2] &= u \end{aligned}$$

2. Oxydation de l'aldéhyde benzofque
en solution dans la cyclohexanone

$$-\frac{d(a_o - x - y - z)}{dt} = k_1 (O_2)(a_o - x - y - z) + k_p (a_o - x - y - z) \\ \left\{ \frac{[k_7^2 (z-v+t)^2 + 4 (O_2) k_1 k_t (a_o - x - y - z)]^{1/2} - k_7 (z+t-v)}{2 k_t} \right\} \\ + k_2 (x-y-z-u-w-p) (a_o - x - y - z) + k_3 (x-y-z-u-w-p)(a_o - x - y - z)$$

$$\frac{d(x-y-z-u-w-p)}{dt} = k_1 (O_2)(a_o - x - y - z) + k_p (a_o - x - y - z) \\ \left\{ \frac{[k_7^2 (z+t-v)^2 + 4 (O_2) k_1 k_t (a_o - x - y - z)]^{1/2} - k_7 (z+t-v)}{2 k_t} \right\} \\ - k_2 (x-y-z-u-w-p)(a_o - x - y - z) - k_3 (x-y-z-u-w-p)(a_o - x - y - z) \\ - k_4 (x-y-z-u-w-p)(c_o - u - p) - k_5 (x-y-z-u-w-p) - k_6 (x-y-z-u-w-p) \\ (c_o - u - p - q)$$

$$-\frac{d(c_o - u - p - q)}{dt} = k_4 (x-y-z-u-w-p)(c_o - u - p - q) + k_6 (x-y-z-u-w-p)(c_o - u - p - q) + k_8$$

$$\frac{du}{dt} = k_4 (x-y-z-u-w-p) (c_o - u - p - q)$$

$$\frac{dy}{dt} = 2 k_2 (x-y-z-u-w-p) (a_o - x - y - z)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_3 (x-y-z-u-w-p) (a_o - x - y - z)$$

$$\frac{dw}{dt} = k_5 (x-y-z-u-w-p)$$

$$\frac{dp}{dt} = k_6 (x-y-z-u-w-p) (c_o - u - p - q)$$

$$\frac{d[C_6H_5CO_2H]}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} + \frac{du}{dt} + \frac{dw}{dt} + \frac{dp}{dt}$$

$$\frac{d [\text{Inh}]}{dt} = \frac{d (z-v+t)}{dt} = k_3 (x-y-z-u-w-p)(a_o - x-y-z) + k_9 (p-t) - k_7 (z-v+t) \left\{ \frac{[k_7^2 (z-v+t)^2 + 4 (O_2) k_1 k_t (a_o - x-y-z)]^{1/2} - k_7 (z-v+t)}{2 k_t} \right\}$$

$$\frac{d [X]}{dt} = \frac{dv}{dt} = k_7 (z-v+t) \left\{ \frac{[k_7^2 (z-v+t)^2 + 4 (O_2) k_1 k_t (a_o - x-y-z)]^{1/2} - k_7 (z-v+t)}{2 k_t} \right\}$$

$$- \frac{d [O_2]}{dt} = k_1 (O_2)(a - x-y-z) + k_p (a_o - x-y-z) + k_p (a_o - x-y-z) \left\{ \frac{[k_7^2 (z-v+t)^2 + 4 (O_2) k_1 k_t (a_o - x-y-z)]^{1/2} - k_7 (z-v+t)}{2 k_t} \right\}$$

La simulation mathématique a été effectuée en prenant pour les différents paramètres les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} P &= 1,25 \text{ bar} & a_o &= 2,960 \text{ mol.l}^{-1} & [O_2] &= 4,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ t &= 59^\circ\text{C} & c_o &= 6,730 \text{ mol.l}^{-1} & (z-v+t)_o &= 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \\ k_1 &= 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} & k_4 &= 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} \\ k_p &= 1,43 \cdot 10^{+3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} & k_5 &= 7,95 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} \\ k_t &= 2 \cdot 10^{+8} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} & k_6 &= 2,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} \\ k_2 &= 6,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} & k_7 &= 2 \cdot 10^{+8} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} \\ k_3 &= 6,93 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} & k_8 &= 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} \\ & & k_9 &= 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} \\ & & k_p k_t^{-1/2} k_1^{1/2} &= 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}^{+1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. BAYER & V. VILLIGER
Ber. 1900, 33, 1569
- (2) DU PONT DE NEMOURS
Brevet Américain 1958, 2.833.814
- (3) C. H. HASSAL
Organic Reactions, Roger Adams editor, T. 9, 73
- (4) A. BAYER & V. VILLIGER
Ber. 1899, 32, 3625
- (5) V. J. KARNOJITZKI
Chim. & Ind. 1964, 92, 381
- (6) H. L. J. BÄCKSTROM
J. Amer. Chem. Soc. 1927, 49, 1460
- (7) C. E. H. BAWN, F.R.S. & J. E. JOLLEY
Proc. Roy. Soc. 1956, A 237, 297
- (8) M. F. R. MULCAHY & I. C. WATT
J. Chem. Soc. 1954, 2971
- (9) E. RAYMOND
J. Chim. Phys. 1931, 28, 316
- (10) H. J. ALMQUIST & G. E. K. BRANCH
J. Amer. Chem. Soc. 1932, 54, 2293
- (11) M. F. R. MULCAHY & I. C. WATT
 - a) Proc. Roy. Soc. 1953, A 216, 10
 - b) Proc. Roy. Soc. 1953, A 216, 30
 - c) J. Chem. Soc. 1954, 2971

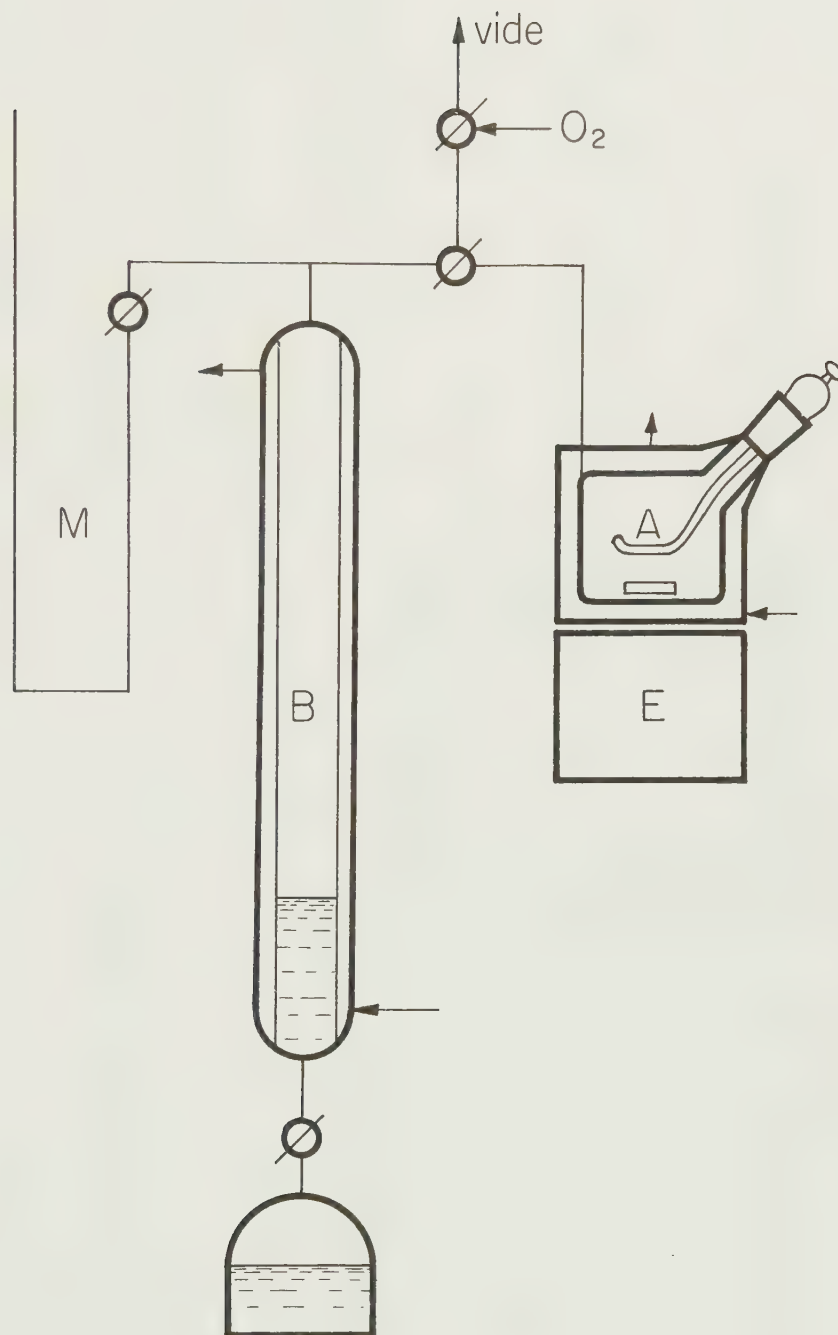
- (12) T.A. INGLES & H.W. MELVILLE
Proc. Roy. Soc. 1952, A 216, 175
- (13) J.R. Mc NESBY & C.A. HELLER Jr.
Chem. Rev. 1954, 54, 325
- (14) M. NICLAUSE
Selecta Chimica 1956, 15, 57
- (15) C. WALLING
Free radicals in solution, John Wiley and Sons, New-York, 1957
- (16) O.M. REIFF
J. Amer. Chem. Soc. 1926, 48, 2893
- (17) C. WALLING & E.A. Mc ELHILL
J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 2927
- (18) L. BATEMAN & A.L. MORRIS
Trans. Far. Soc. 1953, 49, 1031
- (19) J.L. BOLLAND
Trans. Far. Soc. 1946, 42, 236
- (20) J.L. BOLLAND & GEE
Trans. Far. Soc. 1948, 44, 669
- (21) J.L. BOLLAND
Quart. Rev. 1949, 3, 1
- (22) C. CHEVRIAU, P. NAFFA & J.C. BALACEANU
Bull. Soc. Chim. 1964, p. 3002
- (23) P. GROSBORNE & I. SEREE DE ROCH
Bull. Soc. Chim. 1967, p. 2260
- (24) C. PARLANT
Revue Institut Français du Pétrole 1964, 19, 1
- (25) H.R. COOPER & H.W. MELVILLE
J. Chem. Soc. 1951, p. 1984
- (26) P. GRAY & A. WILLIAMS
Chem. Rev. 1959, 59, 239

- (27) P. GRAY & A. WILLIAMS
Trans. Far. Soc. 1959, 55, 760
- (28) C.T. MORTIMER
Reactions heats and bond strengths - Pergamon Press, Londres 1962
- (29) S.W. BENSON
J. Amer. Chem. Soc. 1965, 87, 972
- (30) S.N. FONER & R.L. HUDSON
J. Chem. Phys. 1962, 36, 2681
- (31) E.T. DENISOV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1960, 130, 1055
- (32a) G.A. RUSSEL
J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 1041
- (32b) A.A. MILLER & F.R. MAYO
J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 1017
- (33) M. SHIGEYASU & T. KITAMURA
Kogyo Kagaku Zasshi 1967, 70, 1375
- (34) C. PREVOST
Leçons de Chimie Organique 1951, T.2, 527
- (35) E. SPÄTH, M. PAILER & G. GERGELY
Ber. 1940, 73, 935
- (36) Y. OGATA, I. TABUSHI & H. AKIMOTO
J. Org. Chem. 1961, 26, 4803
- (37) M. BRUNNER
Helv. Chim. Acta 1927, 10, 707
- (38) E.N. KRESGE
The effect of metal ions on the autoxidation of benzaldéhyde
University Microfilms (Ann Arbor, Mich., 1962)
- (39) N.M. EMANUEL, E.T. DENISOV & Z.K. MAZUS
Liquid phase oxidation of hydrocarbons
Plenum Press, New-York 1967, p. 242

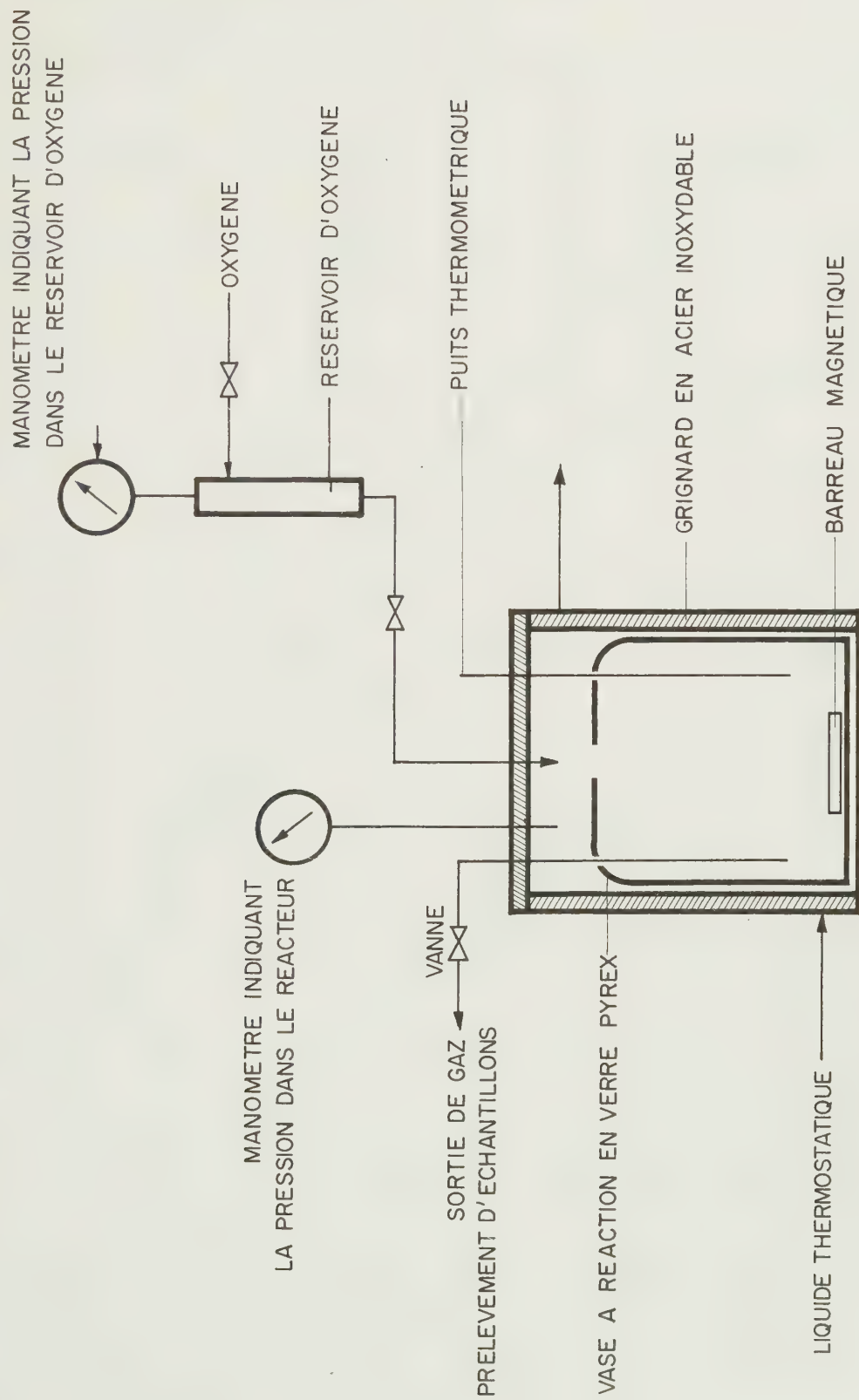
- (40) D. LEFORT, C. PAQUOT & J. SORBA
Bull. Soc. Chim. 1959, p. 1385
- (41) D. LEFORT, D. TEMPLIER & J. SORBA
Bull. Soc. Chim. 1960, p. 442
- (42) D. LEFORT, J. SORBA & D. ROUILLARD
Bull. Soc. Chim. 1961, p. 2219
- (43) W.E. PARKER, L.P. WITNANER & D. SWERN
J. Amer. Chem. Soc. 1958, 80, 323
- (44) A. KERGMARD & J. BIGOU
Bull. Soc. Chim. 1956, p. 486
- (45) THE MAN LUONG & D. LEFORT
Bull. Soc. Chim. 1962, p. 827
- (46) S.R. COHEN & J.O. EDWARDS
J. Phys. Chem. 1960, 74, 1086
- (47) S.W. BENSON
J. Chem. Phys. 1964, 40, 1086
- (48) P.A. GIGUERE & A.W. OLMOS
Canad. J. Chem. 1952, 30, 821
- (49) S.L. FRIESS
J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 2571
- (50) G.D. LUBARSKY & M.J. KAGAN
J. Phys. Chem. 1935, 39, 837 et 847
- (51) J. LEMAIRE & M. NICLAUSE
Revue Institut Français du Pétrole 1965, 20, 1702
- (52) I. SEREE DE ROCH
Rapport Institut Français du Pétrole 1965, n° 12347
- (53) D.G. HENDRY & G.A. RUSSEL
J. Amer. Chem. Soc. 1964, 86, 2368
- (54) C. GADELLE & G. CLEMENT
Bull. Soc. Chim. 1967, p. 1175

- (55) W. PRITZKOW
Ber. 1954, 87, 1668
- (56) J. ALAGY, G. CLEMENT & J.C. BALACEANU
Bull. Soc. Chim. 1959, p. 1325
- (57) W. GERRARD
J. Chem. Soc. 1940, p. 218
- (58) J. MITCHELL, I.M. KOLTHOFF, E.S. PROSKAUER & A. WEISSBERGER
Organic Analysis, Interscience Publishers Inc., New-York 1953
- (59) E.G. RAUH & G.F. SMITH
J. Org. Chem. 1945, 10, 199
- (60) H. GUERIN
Analyse des Gaz, Masson & Cie Editeur, Paris 1952
- (61) J.A. HOWARD & K.U. INGOLD
Canad. J. Chem. 1966, 44, 1113 et 1119.



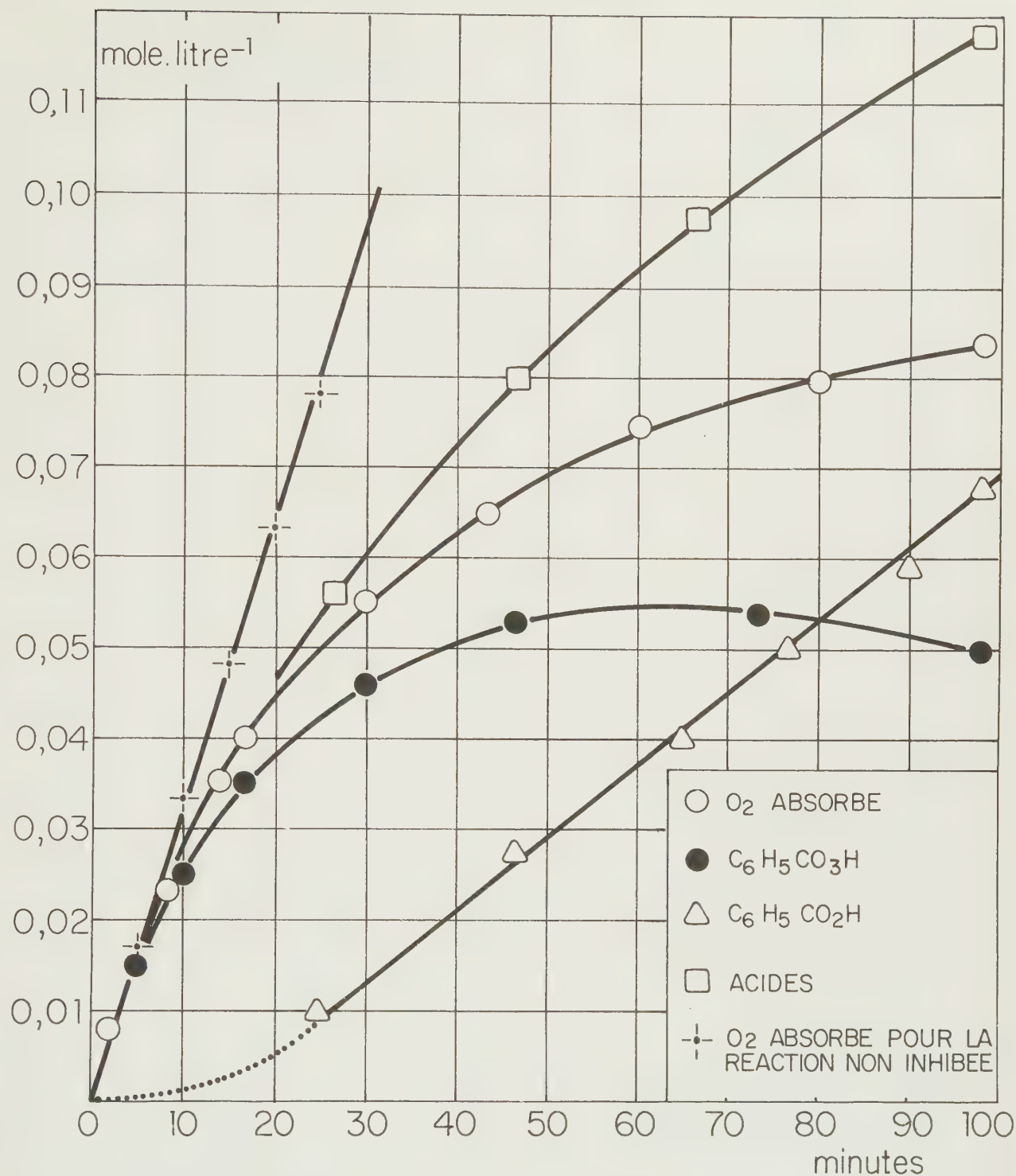


Appareil d'oxydation utilisé pour les faibles pressions ($P \leq 1,5$ bars)



Appareil d'oxydation utilisé pour les fortes pressions ($P \leq 25$ bars).





REPARTITION DES PRODUITS:

[C₆H₅CHO] = 0,640 mole.litre⁻¹

[ADBN] = 0

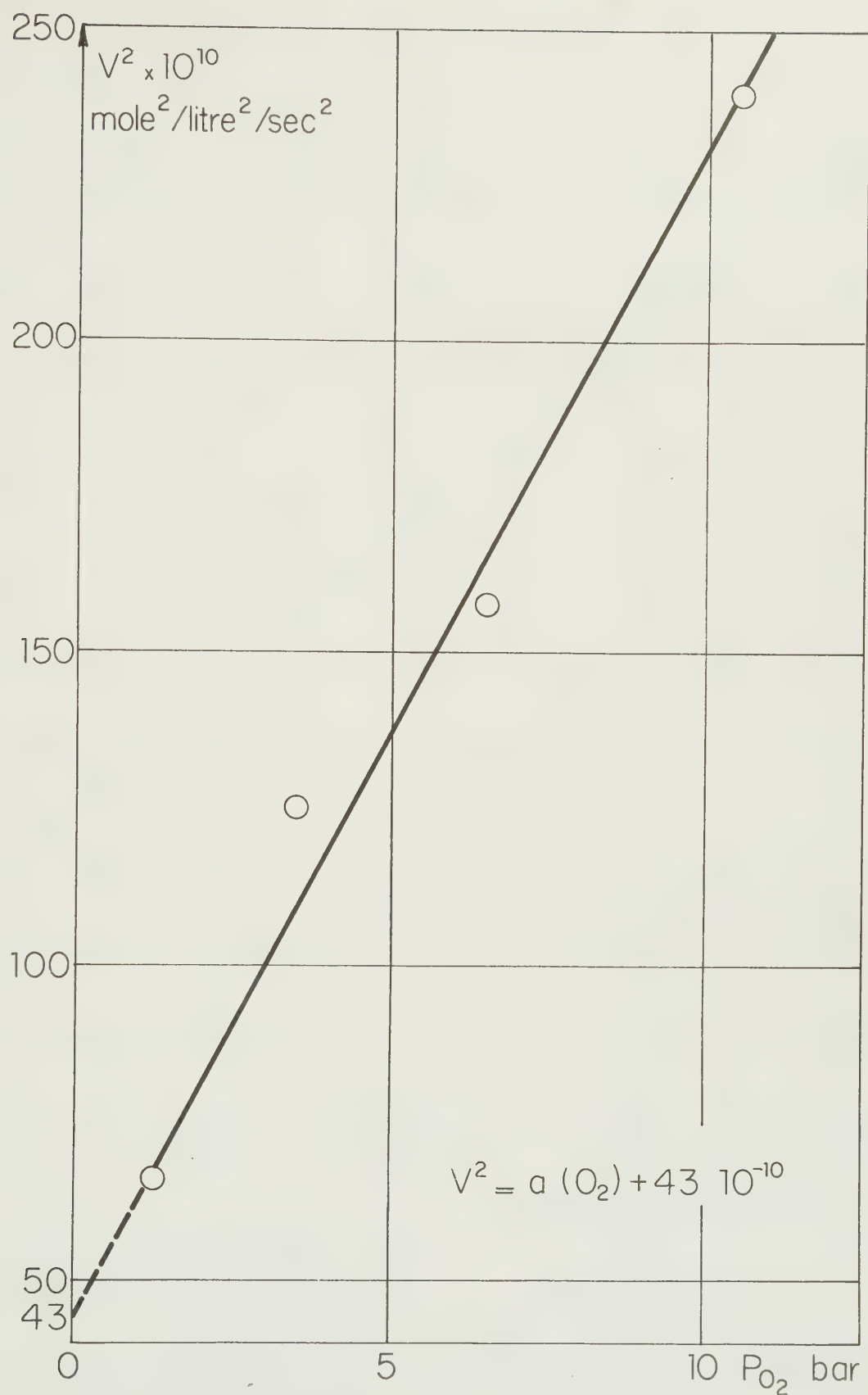
Solvant : Orthodichlorobenzène

t : 43°C

P : 1,25 bar

Fig.1. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE.





Solvant : Orthodichlorobenzène

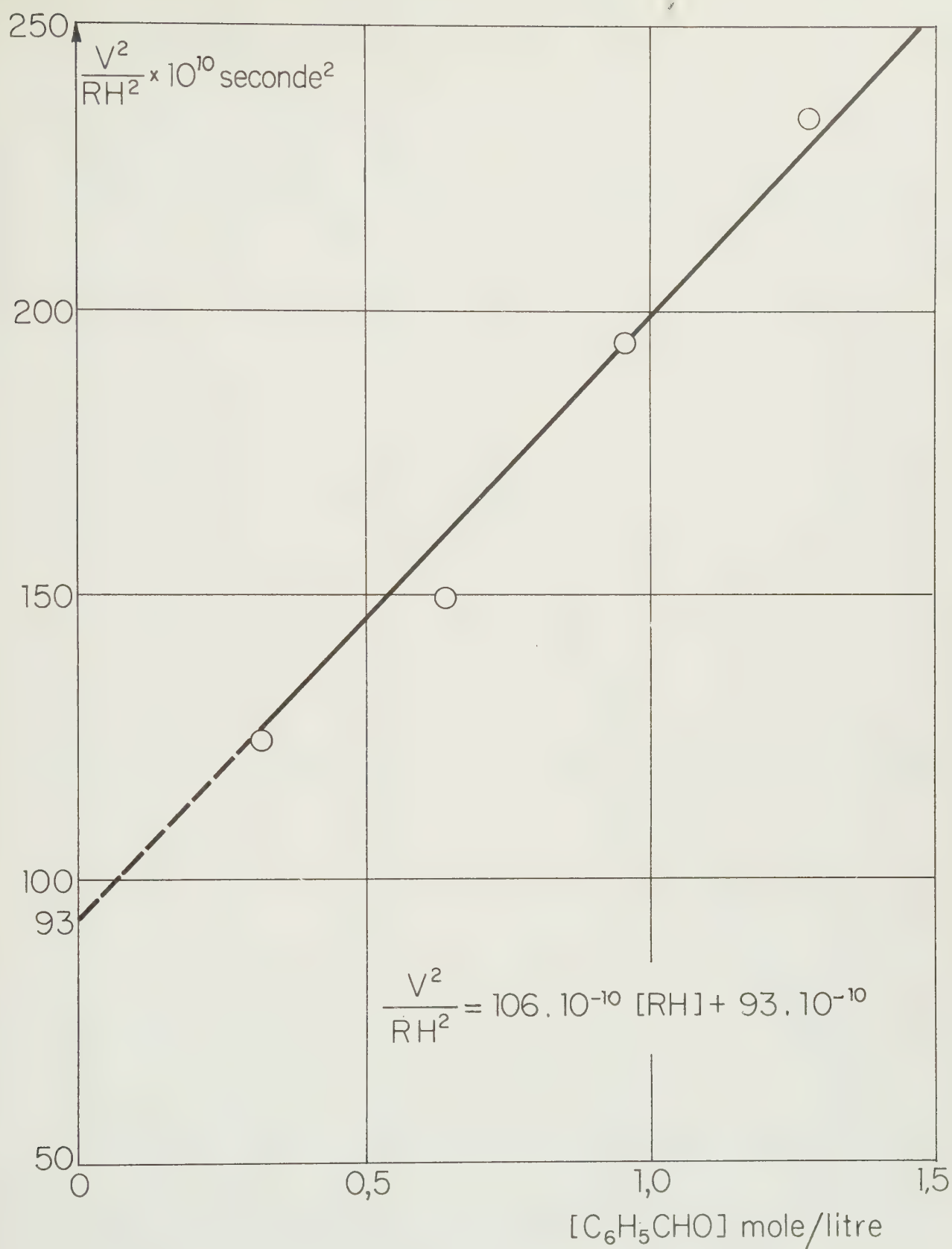
$t = 44^\circ C$

$[ADBN] : 0,116 \text{ mole.litre}^{-1}$

$[C_6H_5CHO] = 0,640 \text{ mole.litre}^{-1}$

Fig.2. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE.

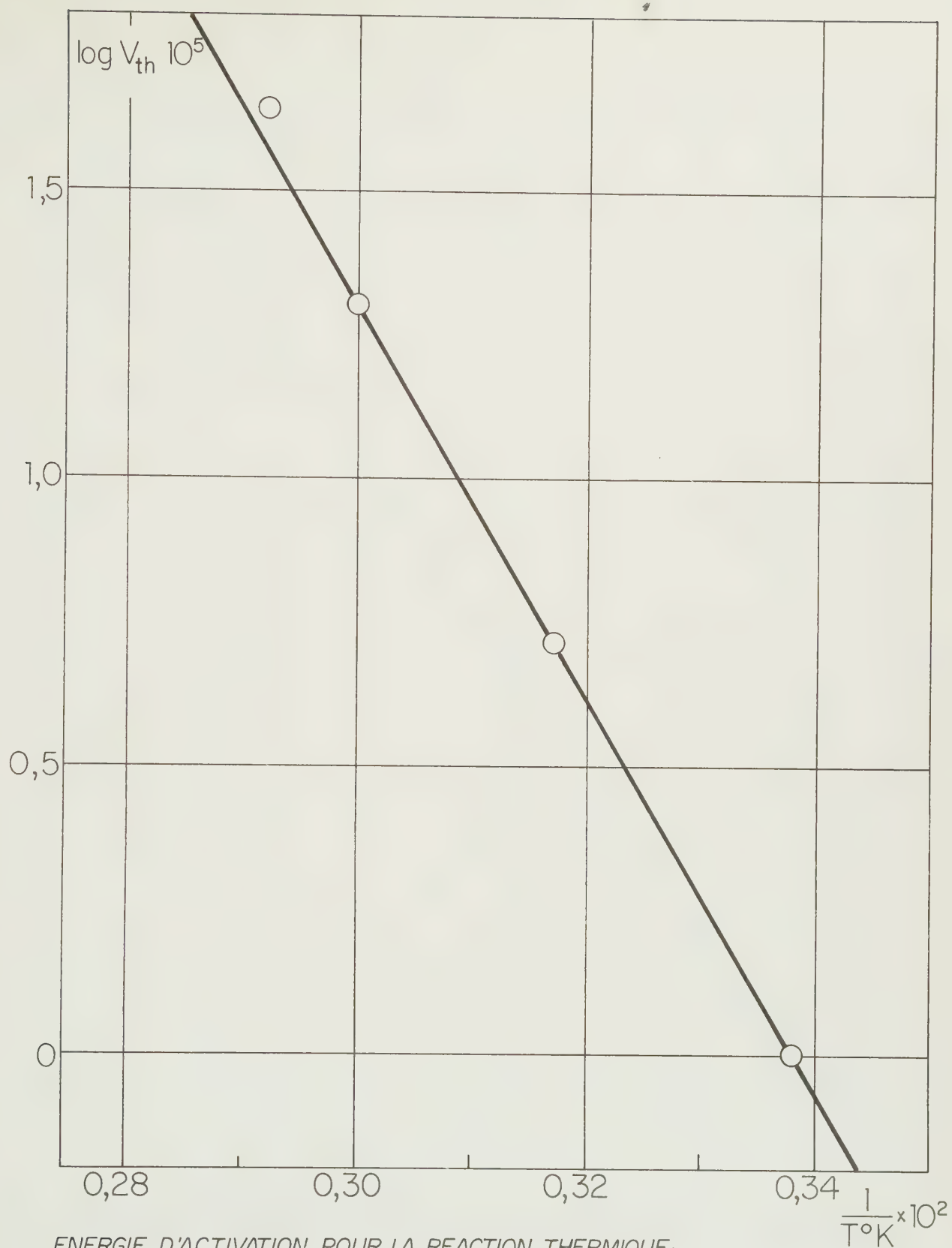




Solvant : orthodichlorobenzène
 [ADBN] = 0,115 mole. litre⁻¹

$t = 43^\circ C$
 $P = 1,20 \text{ bar}$

Fig.4. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE



ENERGIE D'ACTIVATION POUR LA REACTION THERMIQUE:

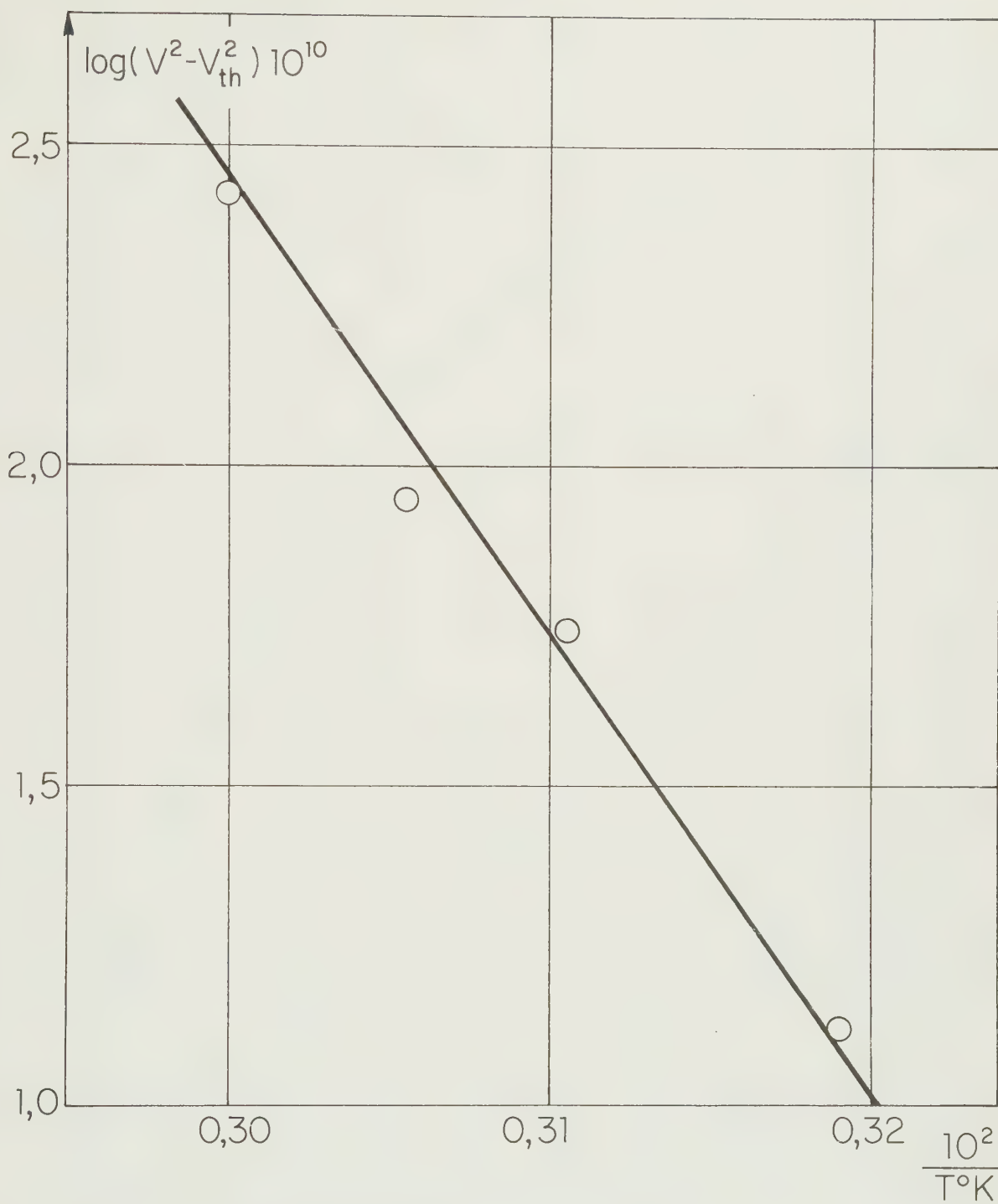
Solvant : orthodichlorobenzène

$P = 1,20 \text{ bar}$

$[A \text{ DBN}] = 0$

$[C_6 H_5 CHO] = 0,640 \text{ mole. litre}^{-1}$

Fig.5. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE



Solvant : orthodichlorobenzène

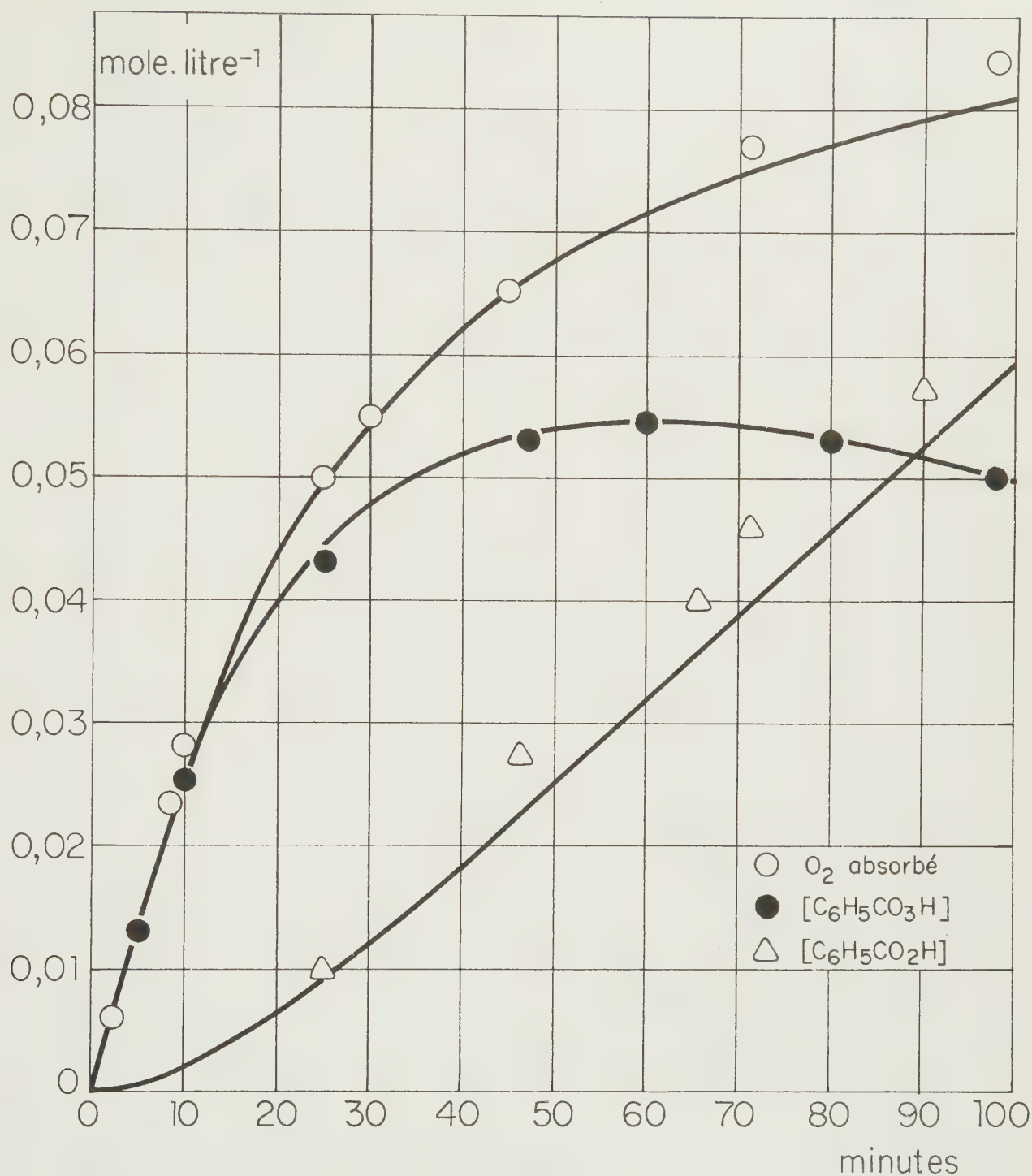
$P = 1,20 \text{ bar}$

$[A D B N] \approx 0,043 \text{ mole.litre}^{-1}$

$[C_6H_5CHO] = 0,640 \text{ mole.litre}^{-1}$

Fig.6. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE





COURBES CALCULEES - POINTS EXPERIMENTAUX

Solvant : orthodichlorobenzène

$T = 43^{\circ}\text{C}$

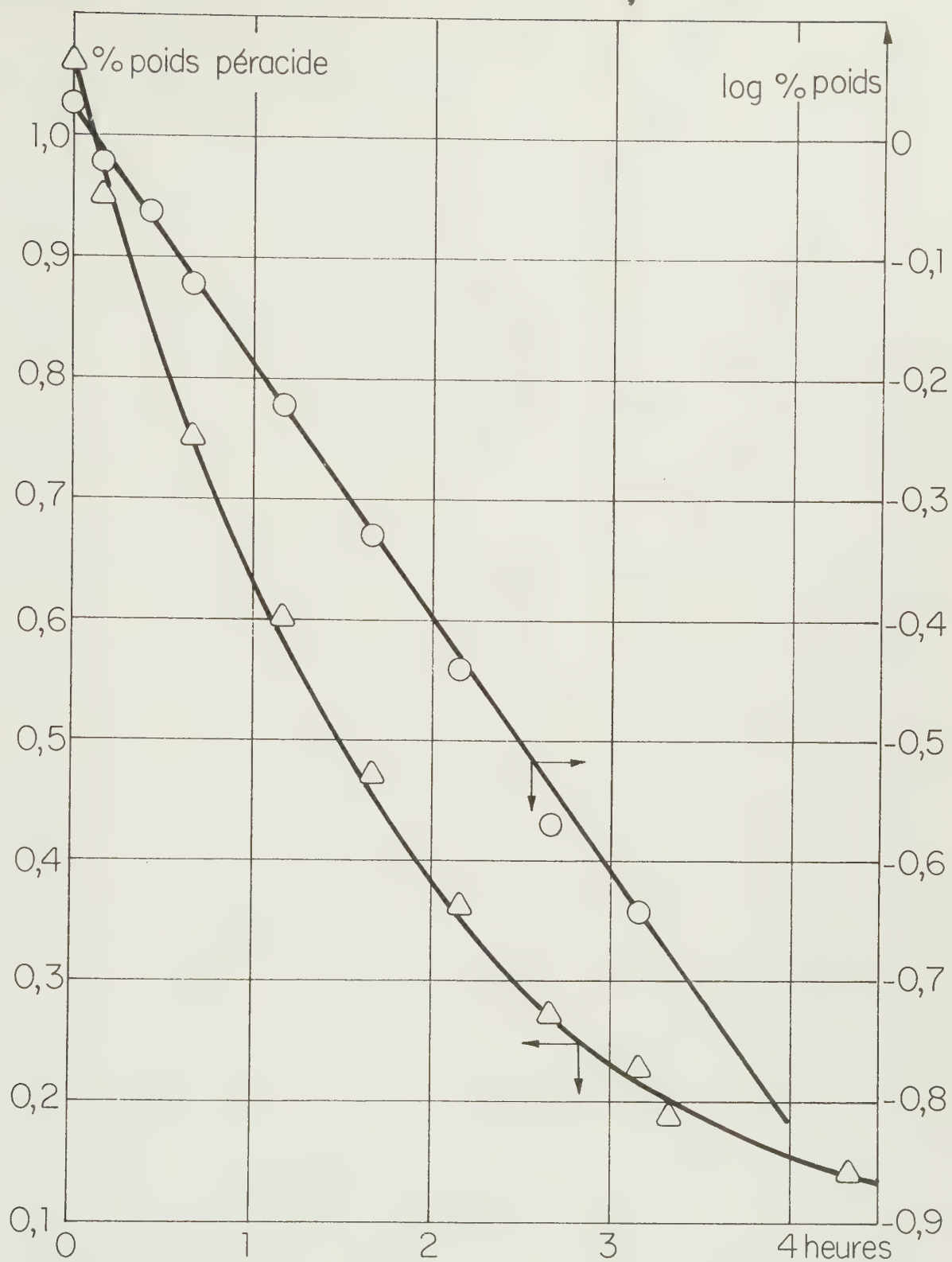
$P = 1,25\text{bar}$

$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = 0,640 \text{ mole.litre}^{-1}$

$[\text{ADB N}] = 0$

Fig.7. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOÏQUE

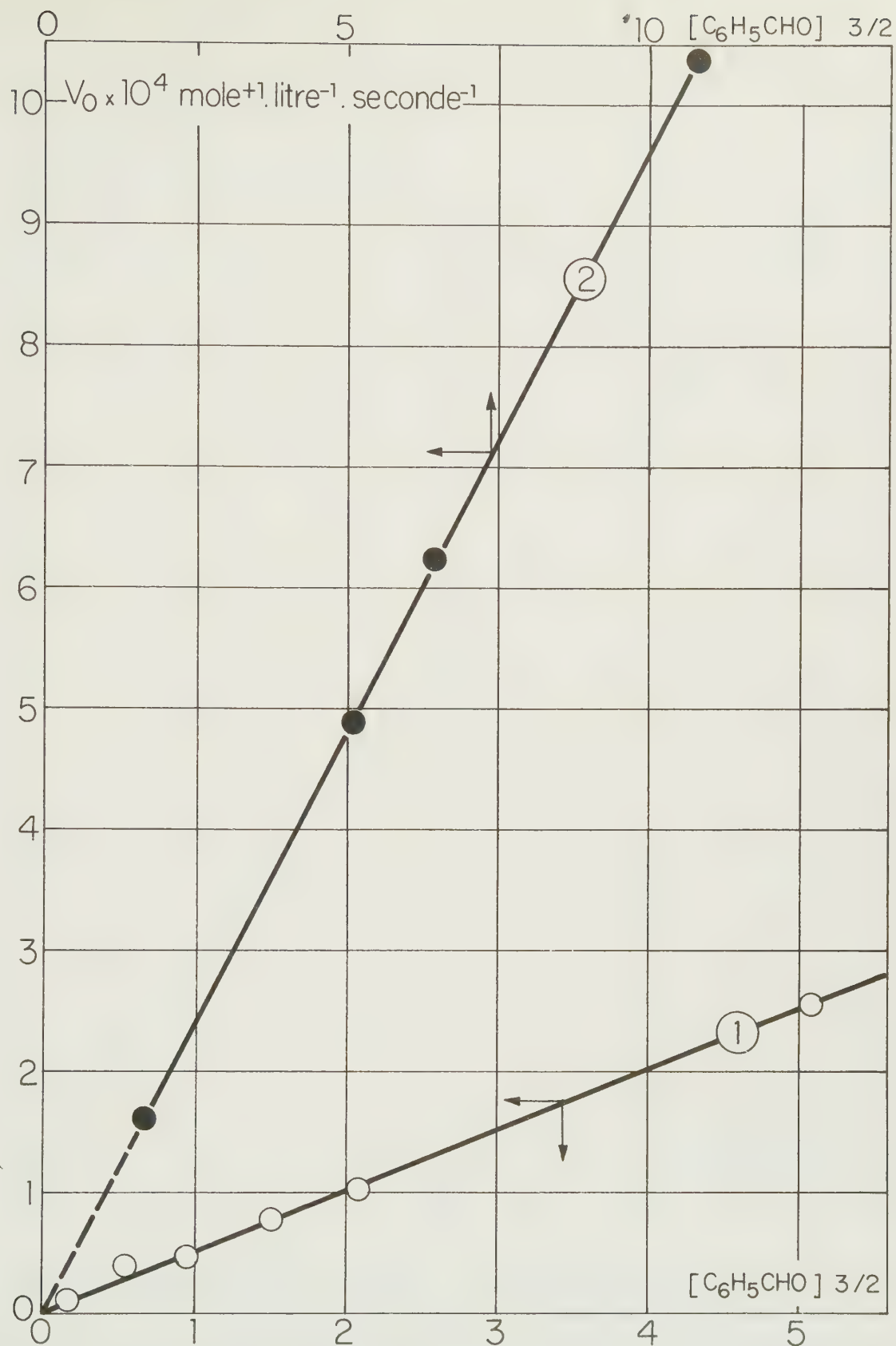




Solvant : orthodichlorobenzène

$t = 85^{\circ}\text{C}$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}] = 0,090 \text{ mole.litre}^{-1}$

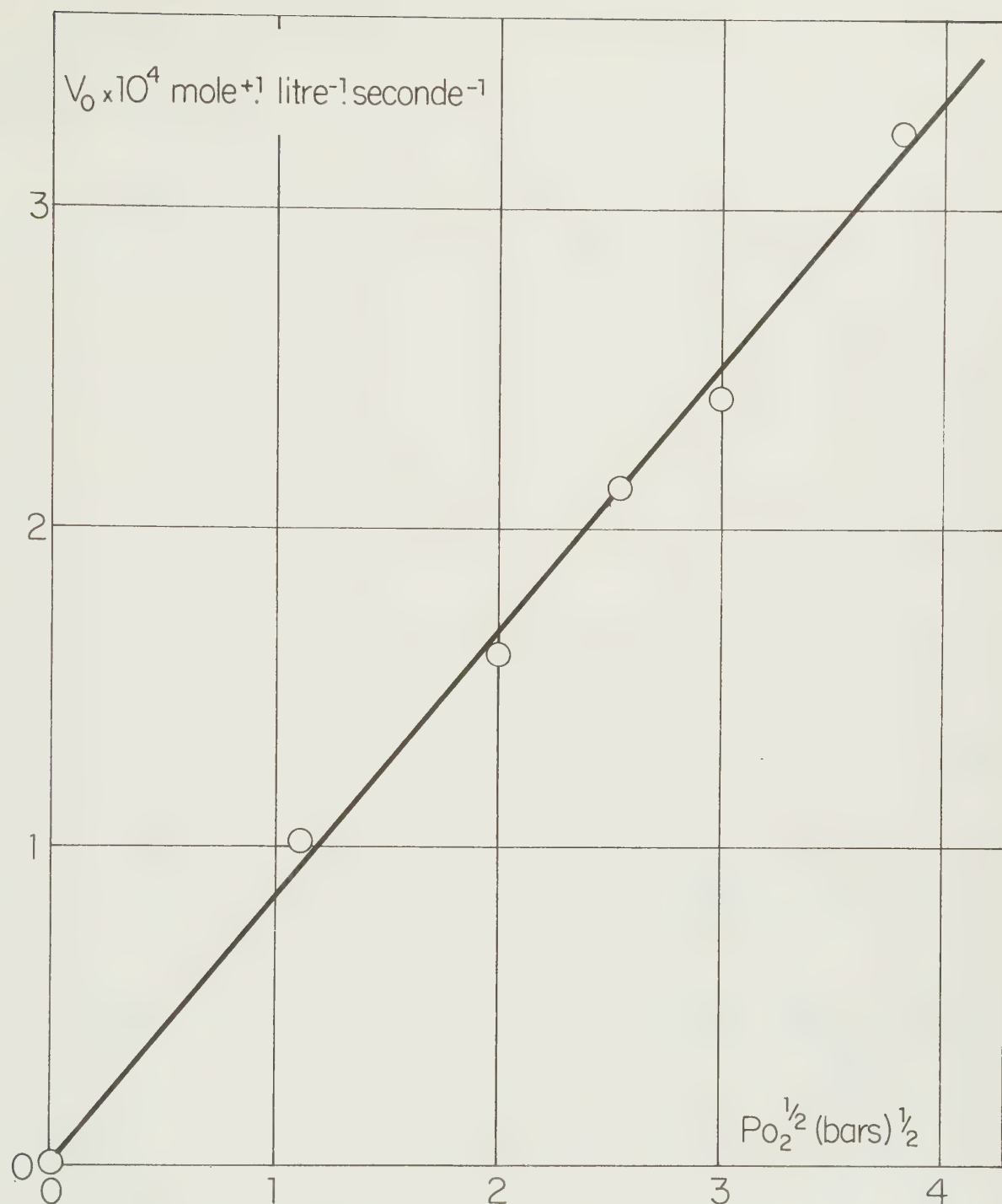
Fig.8. DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ACIDE PERBENZOÏQUE



① Solvant: 60% orthodichlorobenzène + 40% cyclohexanone $-[C_6H_{10}O] = 3,220 \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1}$
 $T = 48^\circ\text{C}$ $P = 1,25 \text{ bar}$

② Solvant: cyclohexanone $T = 59^\circ\text{C}$ $P = 1,25 \text{ bar}$

Fig.9. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE
 EN PRESENCE DE CYCLOHEXANONE

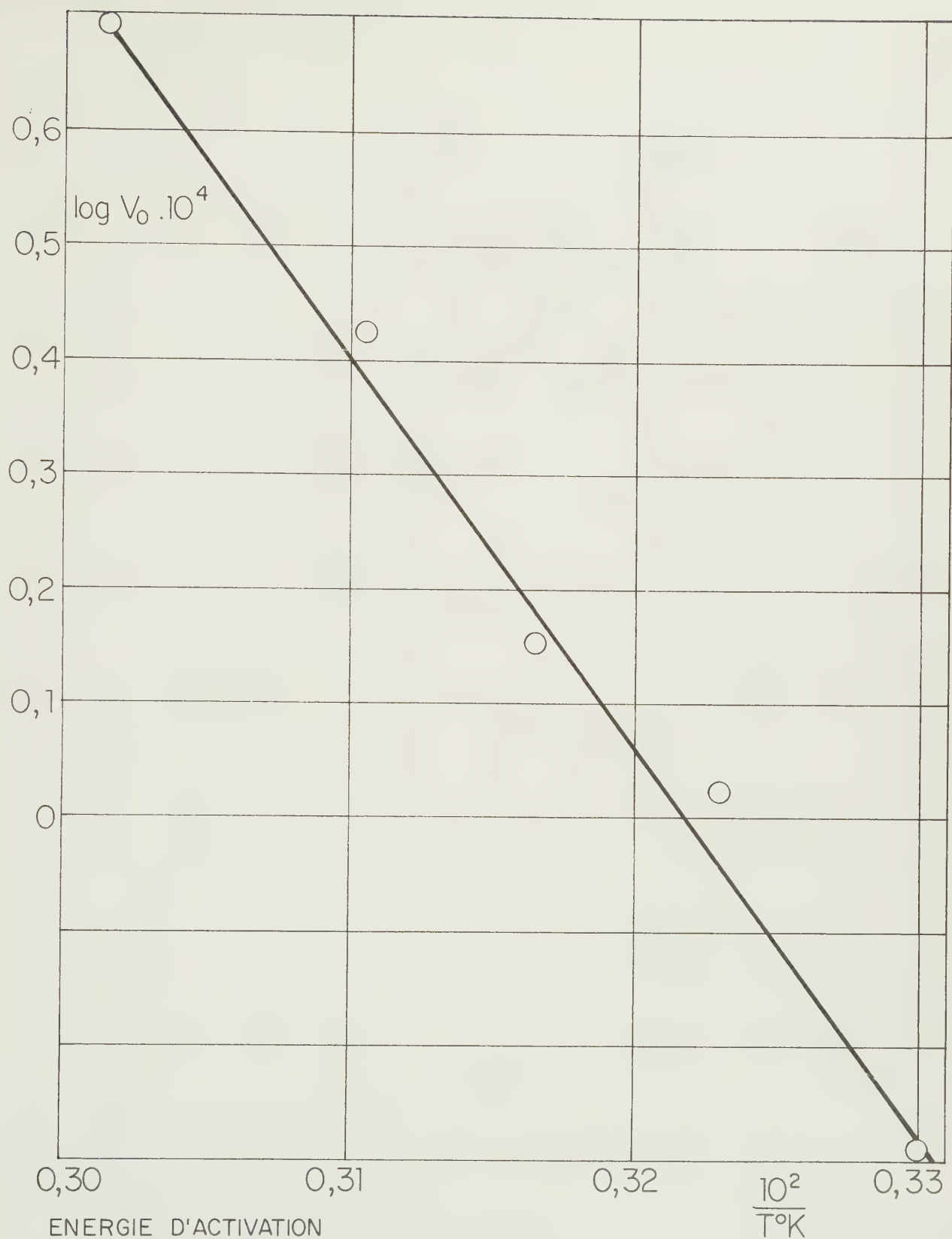


Solvant: 60% orthodichlorobenzène + 40 % cyclohexanone

$[C_6H_5CHO] = 1,635 \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1}$

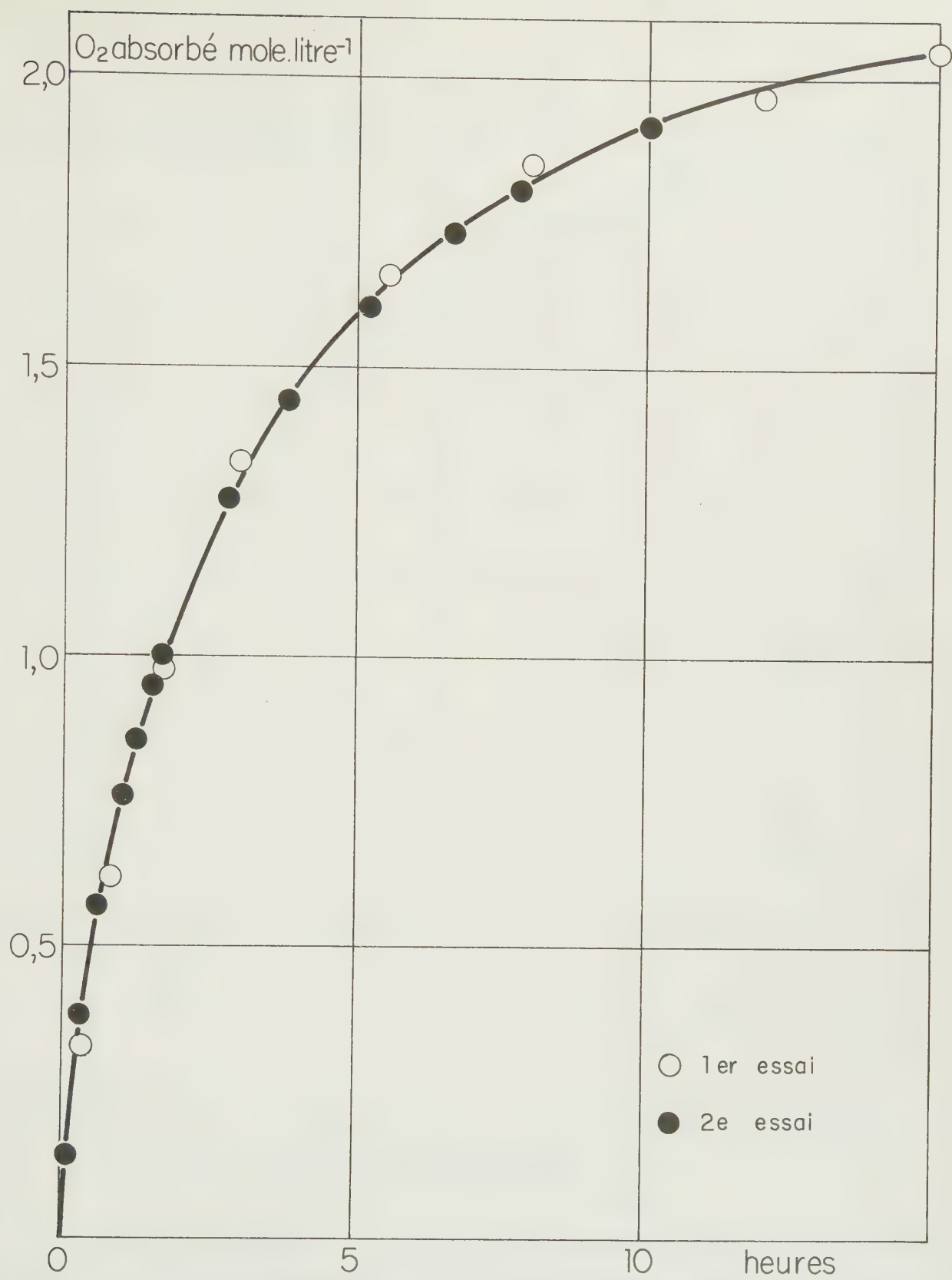
$[C_6H_{10}O] = 3,220 \text{ mole} \cdot \text{litre}^{-1}$

Fig. 10. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE
EN PRESENCE DE CYCLOHEXANONE



$[C_6H_5CHO] = 2,960 \text{ mole.litre}^{-1}$ $[C_6H_{10}O] = 6,730 \text{ mole.litre}^{-1}$ $P = 1,25 \text{ bar}$

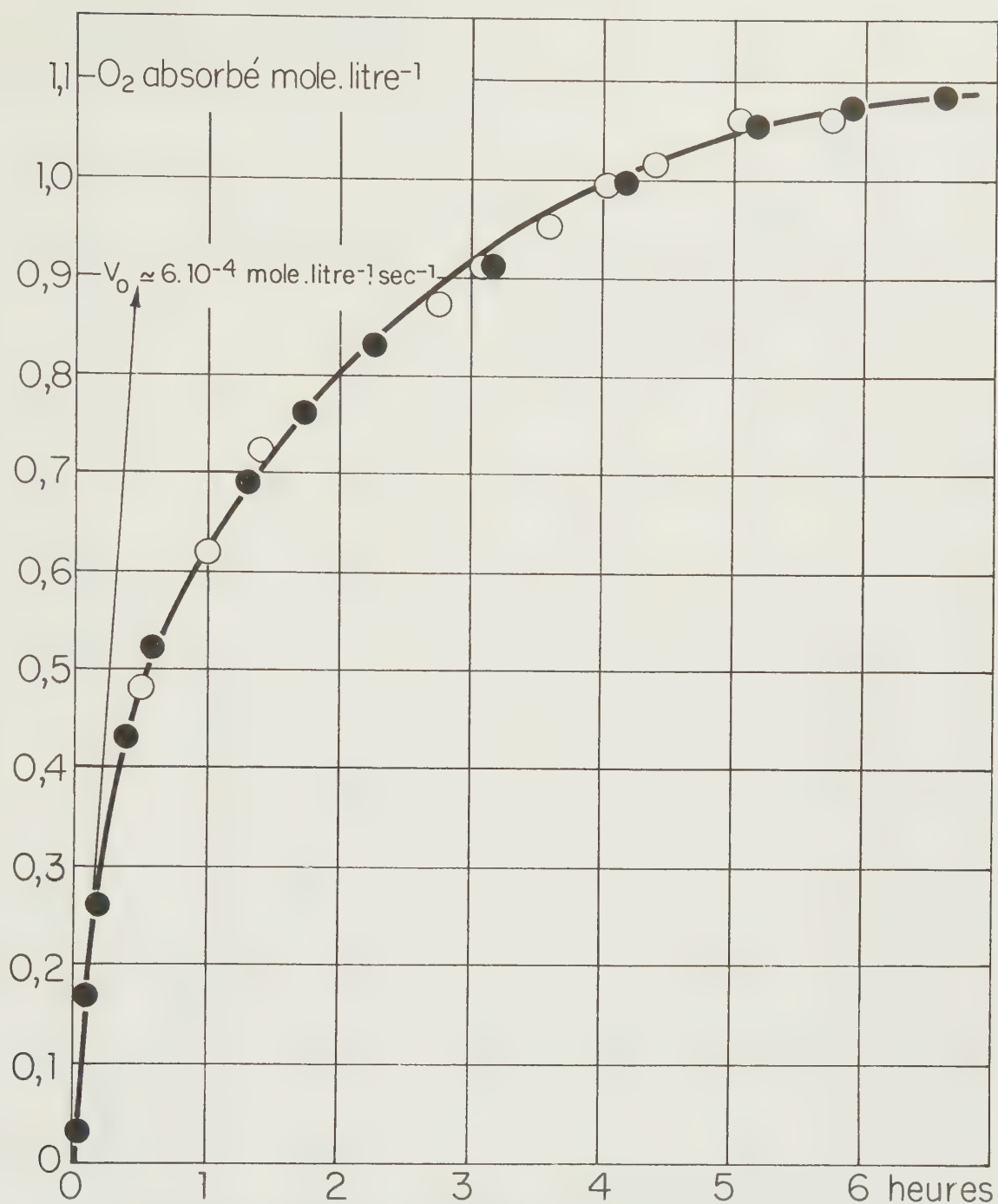
Fig.11. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE
EN PRESENCE DE CYCLOHEXANONE



REPRODUCTIBILITE DÉS RESULTATS

$[C_6H_5CHO] = 2,960 \text{ mole.litre}^{-1}$ $[C_6H_{10}O] = 6,730 \text{ mole.litre}^{-1}$ $T = 59^\circ C$ $P = 1,25 \text{ bar}$

Fig.13. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE
EN PRESENCE DE CYCLOHEXANONE



ESSAI D'INHIBITION PAR L'É-CAPROLACTONE

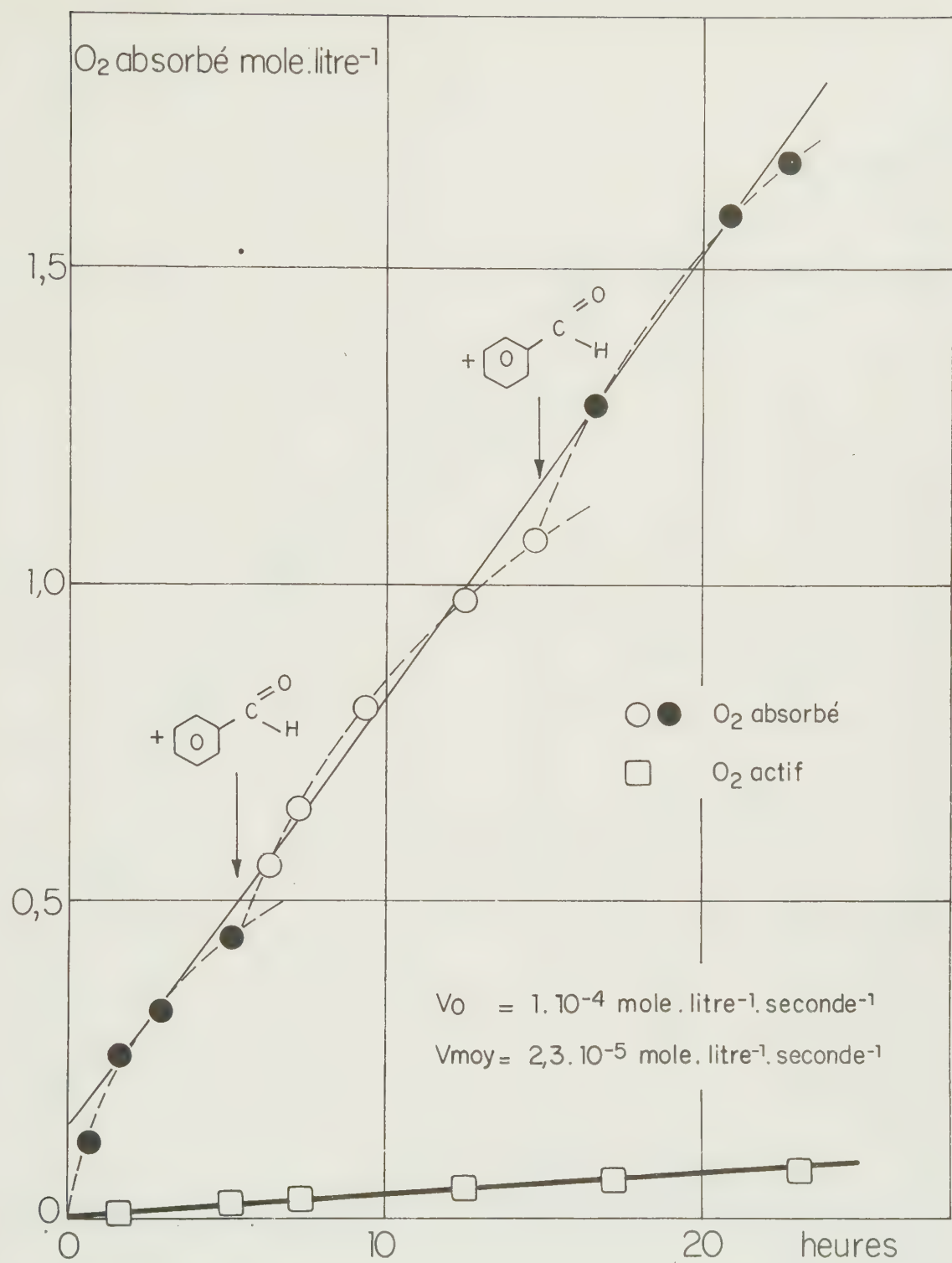
$T = 59^\circ C$

$P = 1,25$ bar

○ $[C_6H_5CHO] = 1,980$ mole.litre⁻¹ $[O.C_6H_4Cl_2] = 0,460$ mole.litre⁻¹ $[C_6H_{10}O] = 6,770$ mole.litre⁻¹

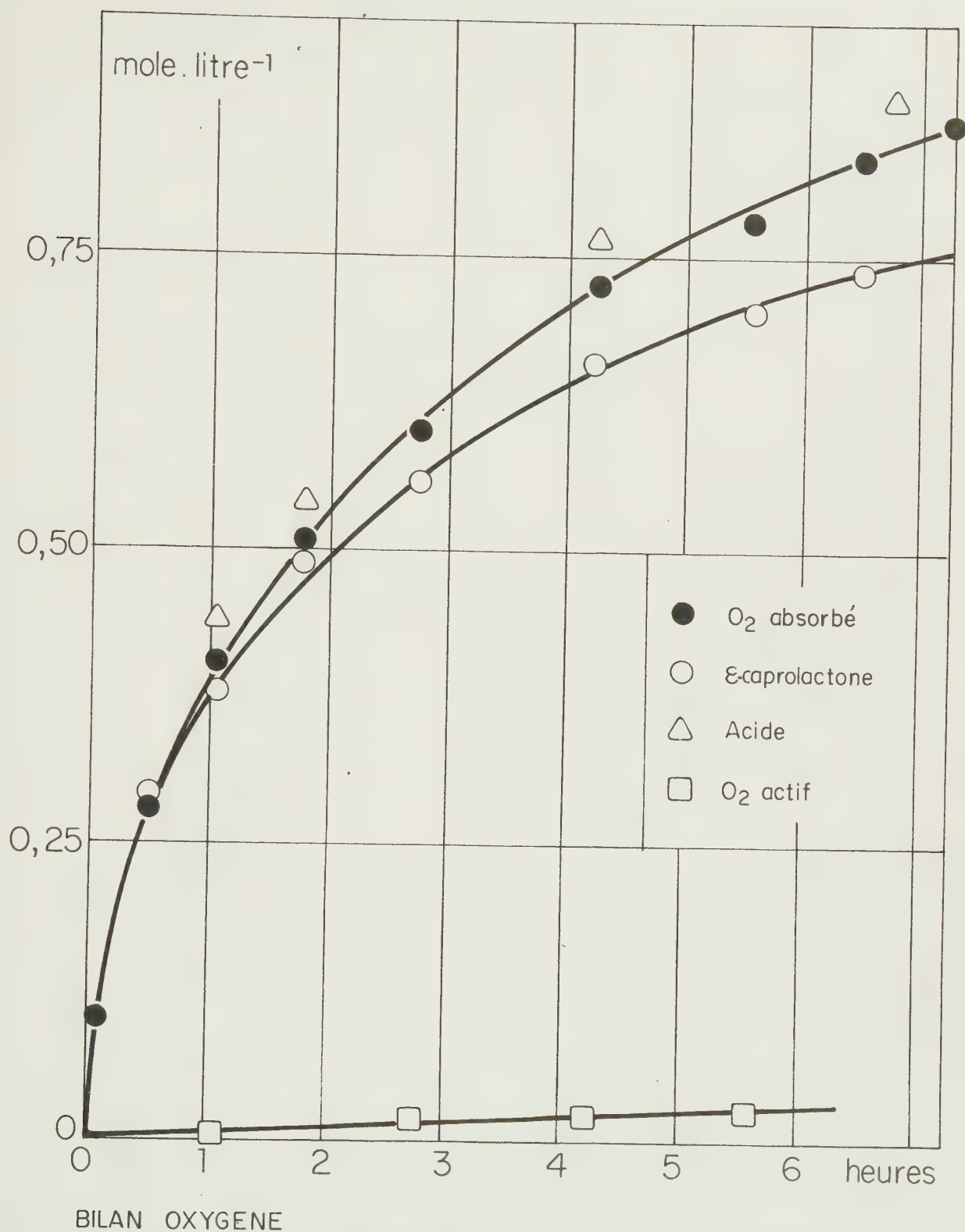
● $[C_6H_5CHO] = 1,980$ mole.litre⁻¹ $[C_6H_{10}O_2] = 0,936$ mole.litre⁻¹ $[C_6H_{10}O] = 6,770$ mole.litre⁻¹

Fig. 14. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE
EN PRESENCE DE CYCLOHEXANONE



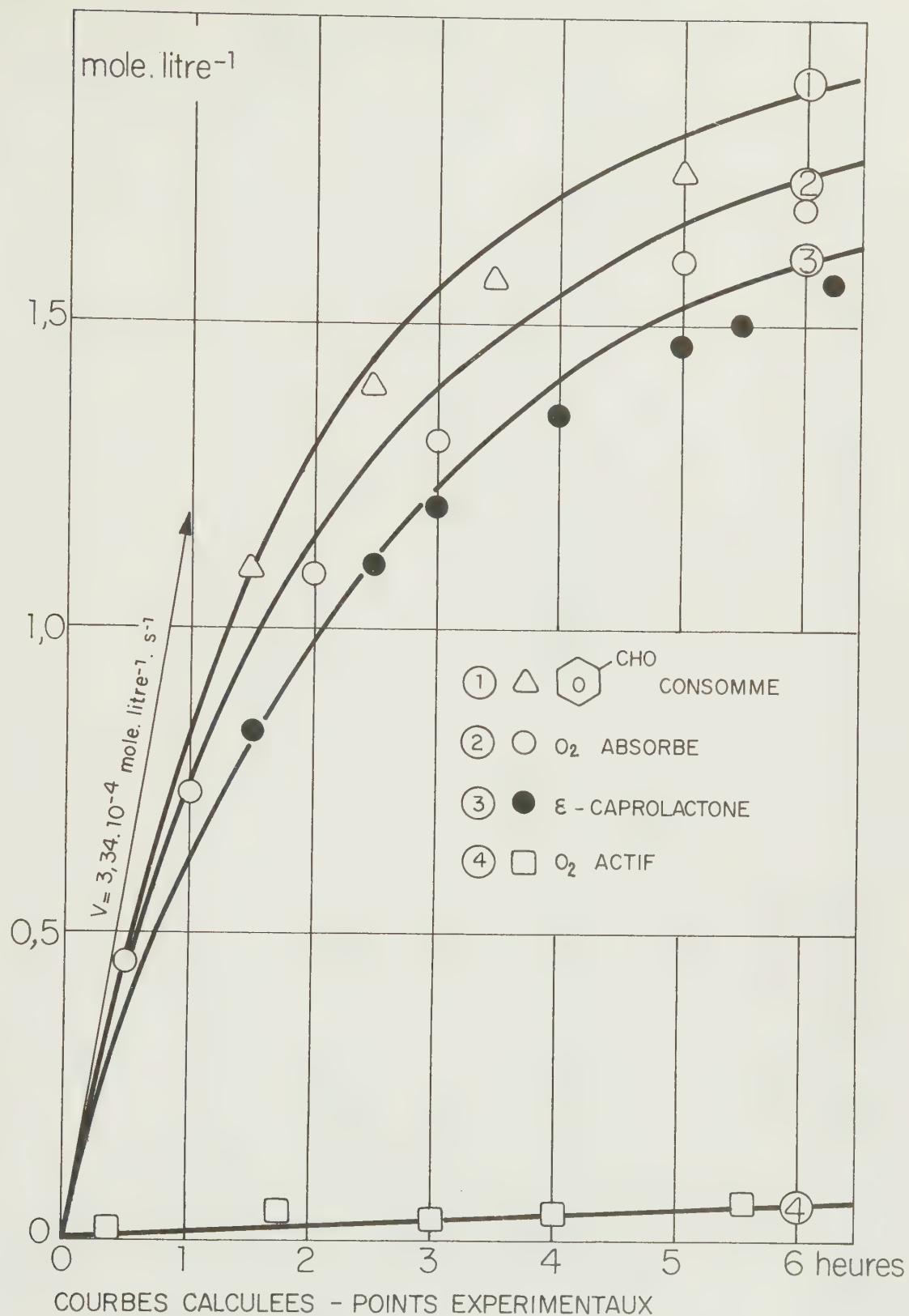
$[C_6H_5CHO] = 1,955$ mole.litre⁻¹ $[C_6H_{10}O] = 7,675$ mole.litre⁻¹ $T = 46^\circ C$ $P = 1,25$ bar

Fig.15. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE
EN PRESENCE DE CYCLOHEXANONE



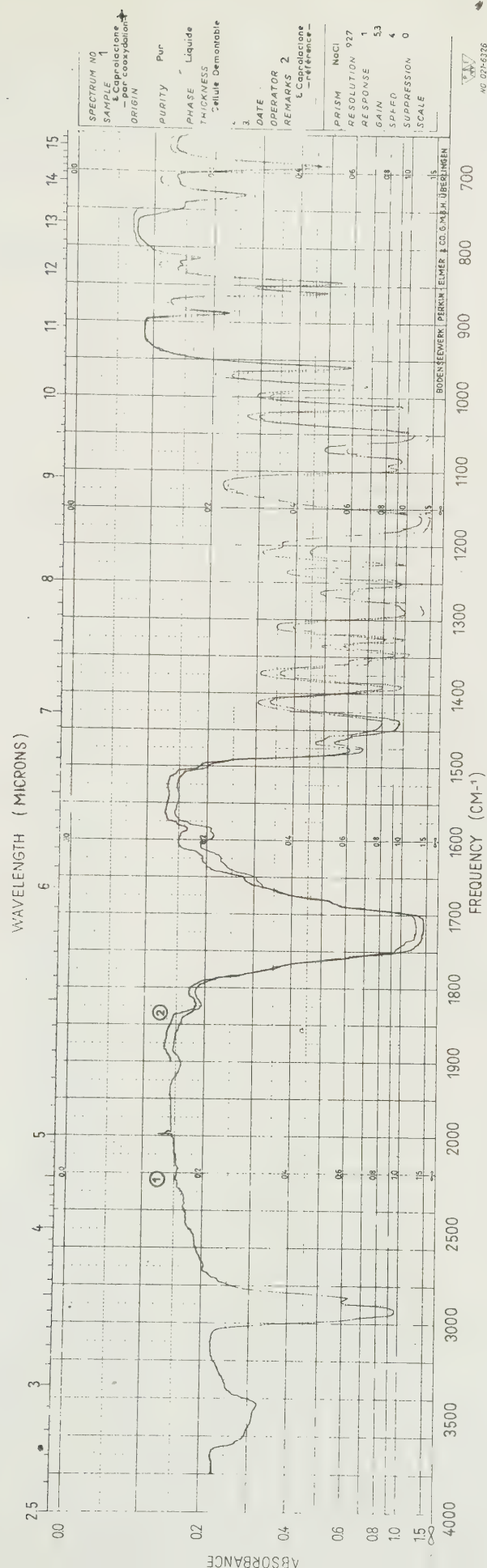
$[C_6H_5CHO] = 1,970 \text{ mole.litre}^{-1}$ $[C_6H_{10}O] = 7,750 \text{ mole.litre}^{-1}$ $T = 52^\circ C$ $P = 1,25 \text{ bar}$

Fig,16. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE
EN PRESENCE DE CYCLOHEXANONE



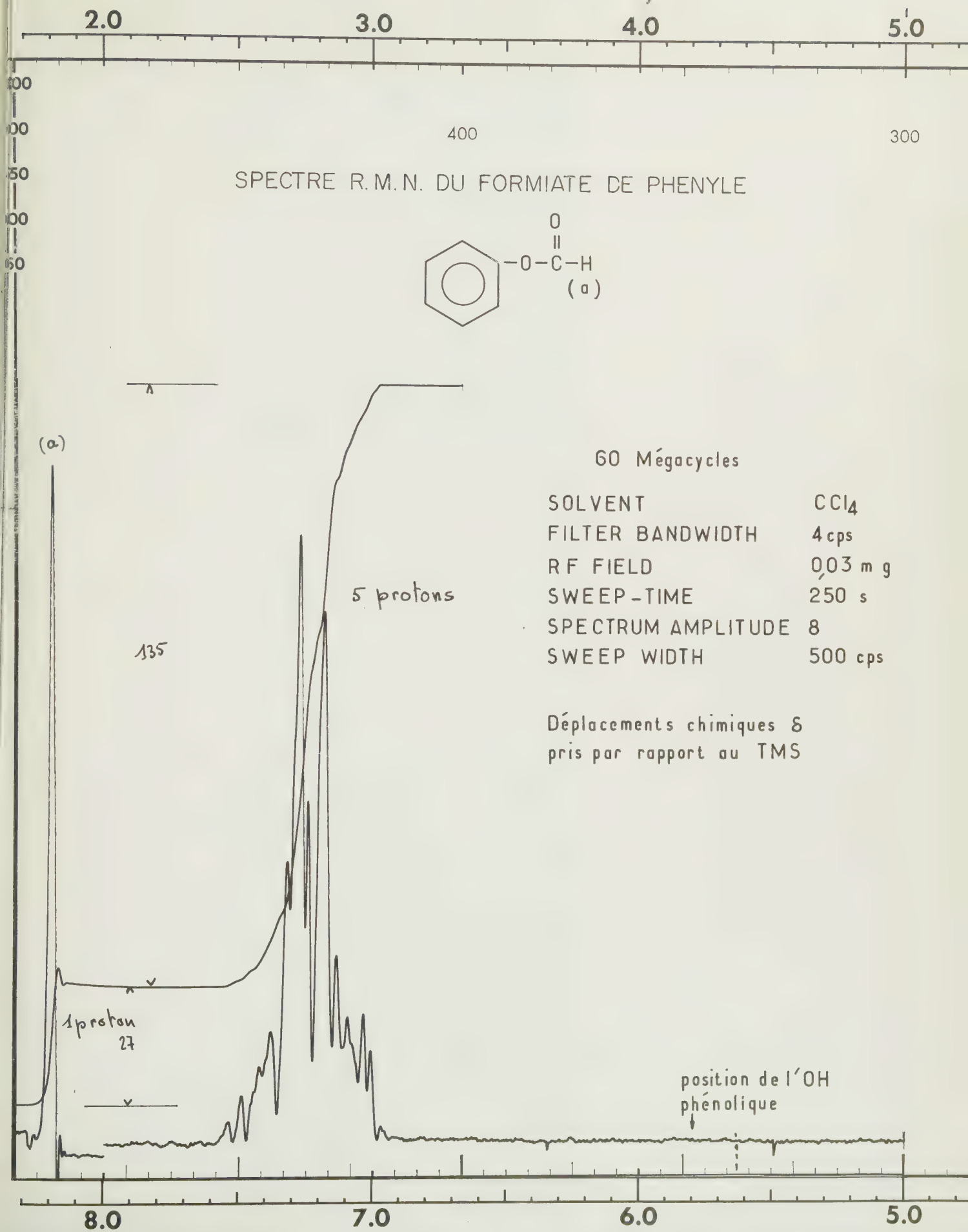
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}] = 2,960 \text{ mole.litre}^{-1}$ $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}] = 6,730 \text{ mole.litre}^{-1}$ $P = 1,25 \text{ bar}$ $t = 59^\circ\text{C}$

Fig.17. OXYDATION DE L'ALDEHYDE BENZOIQUE
EN PRESENCE DE CYCLOHEXANONE

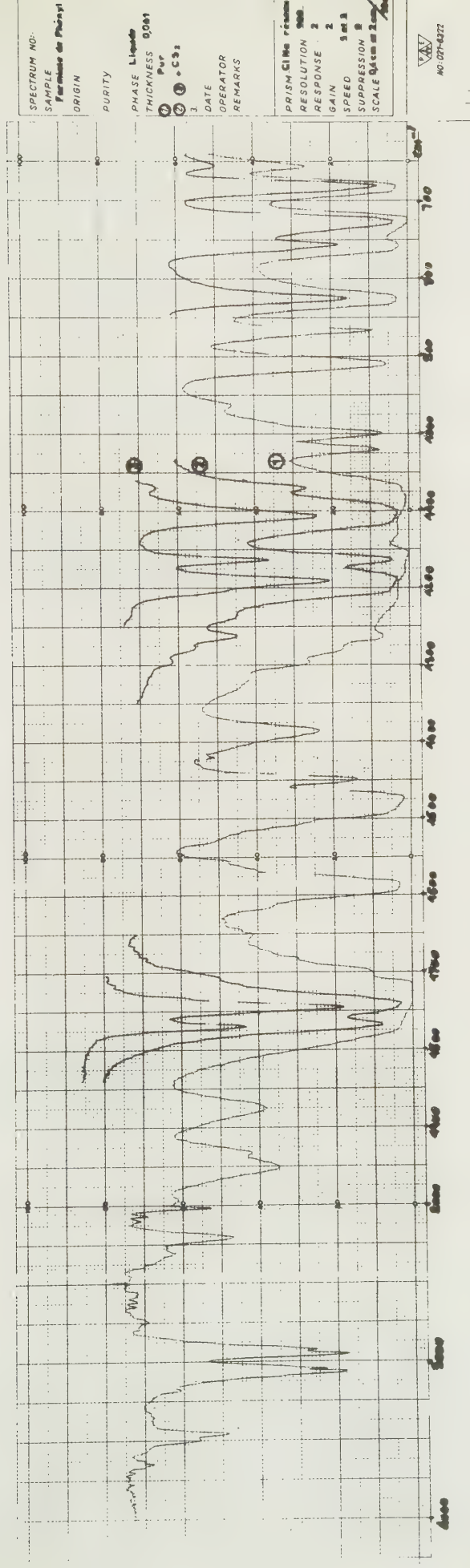


SPECTRUM NO. 1
 SAMPLE 1
 & Caprolactone
 ORIGIN Coxydation
 PURITY Pur
 PHASE Liquide
 THICKNESS
 CHAIR Demontable
 DATE
 OPERATOR
 REMARKS 2
 & Caprolactone
 & reference
 PRISM NaCl
 RESOLUTION 927
 RESPONSE 1
 GAIN 5.3
 SPEED 4
 SUPPRESSION 0
 SCALE

*Par "cooxydation", il faut entendre oxydation de l'aldéhyde benzoïque en solution dans la cyclohexanone.







Spectre d'absorption infra-rouge du formiate de phényle.

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

FIXATION D'OXYGENE MOLECULAIRE PAR LES COMPLEXES DES METAUX DE TRANSITION :
LES PORTEURS D'OXYGENE

Vu et approuvé :
Paris, le 22 juin 1968
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

